



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**ANALISI ECONOMICA DI UN IMPIANTO
INDUSTRIALE PER LA PRODUZIONE AUTOTROFA
DI OLIO DA MICROALGHE**

Relatore: Prof. Alberto Bertucco

Correlatore: Ing. Elia Ramos Tercero

Laureando: GIACOMO DOMENICALI

ANNO ACCADEMICO: 2012-2013

Riassunto

L'obiettivo di questa Tesi è lo studio della produzione di olio da microalghe a fini energetici, sia da un punto di vista cinetico, che di progettazione di processo.

Per il primo aspetto si sono confrontati due modelli cinetici di crescita microalgale, validi in condizioni di luce limitante: il primo proposto da Molina Grima (Molina Grima *et al.*, 1999), il secondo da Cornet (Cornet *et al.*, 1995) e perfezionato da Pruvost (Pruvost *et al.*, 2011). Essi sono stati applicati a due differenti specie algali: *Chlorella protothecoides* e *Scenedesmus obliquus*. A conclusione dello studio si è evidenziata una maggiore capacità predittiva da parte del modello di Cornet-Pruvost, sebbene anch'esso non garantisca sempre, in termini assoluti, un'accuratezza elevata.

Per quanto concerne il secondo punto, si è effettuata l'analisi tecno-economica di un impianto su larga scala per la produzione autotrofa di olio da microalghe (nello specifico *S. obliquus*). Ad una prima fase di progettazione concettuale del processo, eseguita con l'ausilio del simulatore Aspen Plus[®], è seguita la valutazione economica dell'assetto definitivo. Quest'ultima, condotta secondo la procedura suggerita da Douglas (Douglas, 1988), restituisce un prezzo minimo di vendita dell'olio pari a 19,43 \$/gal, corrispondenti a 22,34 \$/gal di biodiesel. Si è dimostrato pertanto che, allo stato attuale della tecnologia, la produzione di biodiesel non risulta competitiva rispetto a quella del diesel tradizionale. Questo risultato è stato messo a confronto con il lavoro di Davis (Davis *et al.*, 2011) che, seppur diverso in vari aspetti, conferma la conclusione appena esposta. Si possono comunque individuare possibilità di miglioramento, poiché il prezzo del biodiesel è notevolmente influenzato da diversi parametri, fra i quali i più importanti sono il contenuto d'olio nella biomassa e la produttività della stessa. È su questi due aspetti che la ricerca si deve concentrare nel breve termine, al fine di un rapido progresso in vista della produzione industriale di microalghe e biodiesel.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Biodiesel da microalghe: stato dell’arte tecnologico	3
1.1 Contesto energetico mondiale e GHG	3
1.2 Vantaggi e svantaggi relativi alla produzione di biodiesel da microalghe.....	4
1.3 Produzione di biodiesel da microalghe su scala industriale.....	6
1.3.1 Crescita microalgale	7
1.3.2 Raccolta e concentrazione	9
1.3.3 Estrazione dell’olio.....	9
1.3.4 Produzione biodiesel.....	10
1.3.5 Recupero della biomassa esausta.....	10
1.4 Scopo della Tesi.....	11
CAPITOLO 2 - Confronto tra modelli cinetici	13
2.1 Applicazione del modello di Molina Grima a <i>Chlorella protothecoides</i>	13
2.1.1 Considerazioni preliminari.....	13
2.1.2 Modello di Verhulst	15
2.1.3 Produttività con il substrato come fattore limitante	17
2.1.4 Produttività con la luce come fattore limitante: il modello di Molina Grima	18
2.2 Applicazione del modello di Cornet a <i>Scenedesmus obliquus</i>	24
2.2.1 Sensibilità di c_x^* e P a μ_e , E_a e bE_s	24
2.2.2 P vs τ : confronto modello di Cornet-dati sperimentali.....	36
2.3 Applicazione del modello di Cornet a <i>Chlorella protothecoides</i>	43
2.4 Considerazioni finali	46
CAPITOLO 3 – Progettazione della sezione di crescita	53
3.1 Informazioni preliminari e <i>layout</i> sezione di crescita	53
3.1.1 Base di calcolo.....	53
3.1.2 <i>Layout</i> generale sezione di crescita.....	54
3.2 Alimentazione <i>flue gas</i> al sistema di reazione	56
3.2.1 Saturazione mediante <i>membrane contactors</i>	57

3.2.1.1 Caso 1: basso grado di impaccamento	60
3.2.1.2 Caso 2: alto grado di impaccamento.....	63
3.2.1.3 Valutazione perdite di carico del caso 1	65
3.2.2 Saturazione mediante colonna a bolle	67
3.2.2.1 Prima iterazione.....	68
3.2.2.2 Seconda iterazione	72
3.2.3 Saturazione mediante colonna d'assorbimento a corpi di riempimento	74
3.2.3.1 Diametro della colonna	77
3.2.3.2 Verifica diametro colonna.....	78
3.2.3.3 Altezza riempimento e costo apparecchiatura installata.....	79
3.2.3.4 Conclusioni.....	80
3.2.4 Gorgogliamento dei fumi nel PBR.....	81
3.3 Simulazione di processo: sezione di crescita	84
3.3.1 Premessa.....	84
3.3.2 Input relativi ai componenti non convenzionali, alla cinetica di reazione e al modello termodinamico	84
3.3.3 Caso base.....	88
3.3.3.1 <i>Flowsheet</i>	88
3.3.3.2 Specifiche.....	90
3.3.3.3 Risultati	91
3.3.4 Ottimizzazione del caso base.....	92
3.4 Sedimentatore.....	97
3.5 Centrifuga.....	99
3.6 Sistema di pompaggio.....	100
3.7 Reattore	102
3.7.1 Costruzione ed esercizio	102
3.7.2 Termostatazione	104
CAPITOLO 4 – Progettazione della sezione di estrazione dell'olio e di sfruttamento della biomassa.....	113
4.1 Sistema con combustione della biomassa residuale.....	113
4.1.1 Simulazione del processo.....	113
4.1.1.1 <i>Flowsheet</i>	114
4.1.1.2 Specifiche e risultati	116

4.1.2	Analisi delle apparecchiature	120
4.1.2.1	Essiccatore	120
4.1.2.2	Estrattore solido-liquido (<i>leacher</i>).....	122
4.1.2.3	<i>Stripper</i>	124
4.1.2.4	Combustore della biomassa esausta.....	125
4.1.2.5	Combustore dell'olio.....	127
4.1.2.6	Rete di scambiatori	129
4.1.2.7	Sistema di pompaggio e <i>decanter</i>	131
4.2	Alternative progettuali.....	131
4.2.1	<i>Wet extraction</i> e combustione della biomassa residuale	131
4.2.2	Digestione anaerobica della biomassa residuale	132
4.2.3	<i>Hydrothermal liquefaction</i>	133
4.3	Conclusioni.....	134
	CAPITOLO 5 – Analisi economica del processo produttivo	137
5.1	Considerazioni preliminari	137
5.2	Strumenti di analisi per la valutazione economica	142
5.2.1	Investimento totale di capitale (<i>Total Capital Investment, TCI</i>).....	142
5.2.2	Costo totale del prodotto (<i>Total Product Cost, TPC</i>)	144
5.2.3	Redditività di un processo.....	148
5.3	Risultati.....	151
5.4	Analisi e confronto dei risultati	155
5.5	Considerazioni finali	163
	CONCLUSIONI.....	167
	NOMENCLATURA.....	169
	APPENDICE.....	173
	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	197

Introduzione

Negli ultimi anni la costante ricerca di soluzioni alternative all'impiego di combustibili fossili ha spinto ad indagare nella direzione dei biocarburanti e dell'analisi approfondita delle loro prestazioni. In particolare, ciò che attualmente suscita maggior interesse è il biodiesel di "terza generazione", prodotto a partire dalle microalghe. Si ritiene che tali organismi siano un promettente mezzo per il superamento dei combustibili fossili e quindi per il conseguimento della sostenibilità energetica, sebbene il loro studio sia ancora in fase embrionale. È infatti da pochi decenni che si sono individuate le enormi potenzialità che le microalghe sono in grado di offrire. Esse per l'appunto hanno la capacità di accumulare, in opportune condizioni, lipidi (olio) che, trattati in appositi reattori, possono essere trasformati in biodiesel. Il principale problema che ha frenato finora lo sviluppo di biocarburanti da microalghe è l'ingente costo da sostenere per condurre su scala industriale il processo di produzione di olio dalla predetta biomassa algale.

Obiettivo di questa Tesi è quello di intraprendere un'analisi economica dettagliata per un processo su grande scala volto a produrre olio combustibile di origine vegetale a partire dalle microalghe; nello specifico è stata presa in considerazione la specie *Scenedesmus obliquus*. Uno studio approfondito di un tipico impianto di coltivazione di *S. obliquus* e di estrazione dell'olio permette infatti di individuare con maggior precisione quali possano essere le sezioni del processo su cui concentrarsi nelle prossime attività di ricerca e sviluppo, per migliorarne l'economicità. Poiché le prestazioni del processo dipendono fortemente dalla crescita algale, è inoltre importante concentrarsi sullo studio delle cinetiche della crescita stessa.

La Tesi è strutturata in cinque capitoli.

Nel primo Capitolo viene brevemente descritto lo stato dell'arte relativo alla produzione di olio dalle microalghe, seguito dall'illustrazione della conversione dell'olio stesso in biodiesel. Tale analisi consente di individuare le principali tecniche attualmente disponibili, utili a conseguire lo scopo desiderato; dalla raccolta di queste informazioni risulta più semplice procedere alla successiva progettazione del processo.

Nel secondo Capitolo vengono descritti ed applicati i principali modelli di crescita algale, confrontandone la predittività su due differenti microalghe: *S. obliquus* e *Chlorella protothecoides*. Nello specifico sono presi in considerazione i modelli di Molina Grima e di Cornet.

Nel terzo Capitolo si effettua la progettazione della prima sezione del processo volta a produrre olio, vale a dire la sezione di crescita della biomassa. Tale lavoro si basa sulla selezione delle migliori soluzioni impiantistiche indicate dalla letteratura, simulate attraverso

il software Aspen Plus[®]. Con l'ausilio di tale simulatore di processo è stato possibile ricavare le condizioni operative del sistema, su cui basare una più approfondita analisi delle singole apparecchiature.

Nel quarto Capitolo è effettuata la progettazione della seconda sezione del processo, relativa all'estrazione dell'olio accumulato dalle microalghe ed al contemporaneo sfruttamento della biomassa esausta. Come nel Capitolo precedente, tale lavoro è svolto con l'ausilio del simulatore Aspen Plus[®].

Nel quinto Capitolo viene sviluppata l'analisi economica del processo proposto. In particolare sono valutati il capitale da investire complessivamente per il sistema, il costo totale del prodotto e la redditività del processo.

A valle dell'analisi tecnico-economica, si traggono le principali conclusioni e si propongono i possibili sviluppi futuri nel campo dei biocombustibili di terza generazione.

Capitolo 1

Biodiesel da microalghe: stato dell'arte tecnologico

In questo Capitolo viene introdotto il tema, di stretta attualità, della produzione e dell'impiego di microalghe come fonte alternativa di energia. In particolare interessa la produzione di biodiesel da tali microrganismi, definito perciò biocarburante di terza generazione.

Dopo aver contestualizzato il problema nella presente situazione mondiale, vengono descritte le differenti soluzioni tecnologiche finora esplorate per la realizzazione di un impianto su scala industriale volto a produrre biodiesel da biomassa algale.

1.1 Contesto energetico mondiale e GHG

Come è ampiamente riconosciuto, i sistemi energetici attualmente in uso, cioè i combustibili fossili, comportano non solo pressioni sulle risorse ormai in via d'esaurimento, ma anche un incremento delle emissioni dei cosiddetti gas serra (*greenhouse gas*, GHG). Si prevede che questo aspetto, unito allo sviluppo esponenziale di economie emergenti (Cina, India,...), porterà ad un incremento degli impatti ambientali per il crescente consumo mondiale di energia fossile. Gli effetti maggiormente allarmanti riguardano l'aumento di CO₂ in atmosfera (principale componente dei GHG), la conseguente acidificazione delle acque e la perdita della biodiversità.

Per far fronte a questo trend, negli ultimi anni l'attenzione mondiale si è concentrata sulla ricerca di fonti di energia alternative a quelle non rinnovabili di origine fossile. Tra i diversi settori energetici, gli studi si sono concentrati maggiormente su quello relativo alla produzione dei carburanti. Tale settore presenta infatti più degli altri numerose criticità a causa della sua stretta dipendenza dalle fonti fossili, per cui si sta cercando di individuare la miglior soluzione energetica rinnovabile in grado di realizzare almeno una parziale sostituzione dei carburanti tradizionali. Particolare interesse è stato rivolto in tal senso ai biocarburanti. Essi possono svolgere un ruolo estremamente importante nel settore di trasporti, addirittura rimpiazzando nel lungo periodo i combustibili fossili: il bioetanolo in sostituzione della benzina e il biodiesel in sostituzione del gasolio.

È possibile suddividere i biocarburanti in tre gruppi, in base alla loro evoluzione nel tempo, distinguendoli in biocarburanti di prima, seconda e terza generazione.

I biocarburanti di prima generazione sono prodotti da biomasse legate in qualche modo alla filiera alimentare dell'uomo: si ricavano infatti da colture alimentari come canna da zucchero, barbabietole, mais e olio di palma, oppure da grassi animali. Sebbene abbiano conseguito livelli di produzione sufficientemente economici, presentano il limite fondamentale della competizione nell'uso della terra destinata a coltivazioni alimentari e di fibre. Ciò ha determinato, a partire dal 2007, un forte rialzo dei prezzi agricoli, dstando preoccupazioni di ordine etico, politico e ambientale e determinando un crollo degli investimenti a livello mondiale (Pirozzi, 2009). Di conseguenza, l'attenzione dell'industria si è spostata sui biocarburanti di seconda generazione. Questi sono ottenuti da materie prime che non richiedono l'impiego esclusivo di terreni fertili; derivano infatti da scarti di processi alimentari ed agricoli e da masse lignocellulosiche. Tuttavia, la tecnologia necessaria non ha ancora raggiunto la scala industriale.

Infine, i biocarburanti di terza generazione sono quelli prodotti a partire dalle microalghe. Questi organismi fotosintetici, procarioti o eucarioti, presentano numerosi vantaggi fra cui una crescita veloce se sono disponibili la luce e semplici nutrienti come CO₂ e ammoniaca e la capacità di sintetizzare e accumulare lipidi, proteine e carboidrati che possono essere convertiti in biocarburanti.

1.2 Vantaggi e svantaggi relativi alla produzione di biodiesel da microalghe

L'impiego di microalghe per la produzione di biodiesel presenta, come qualsiasi soluzione tecnologica, una serie di vantaggi e svantaggi, che ora vengono richiamati in modo schematico.

Il crescente interesse verso l'utilizzo di tali organismi è dovuto al fatto che le microalghe:

- sono in grado di crescere e duplicarsi convertendo la luce (solare o artificiale) in energia chimica, mediante assimilazione continua di opportuni nutrienti (oltre a CO₂, composti azotati e fosfatici principalmente);
- riescono ad adattarsi a diversi ambienti, sia acquatici, sia terrestri. In particolare possono crescere anche in acque reflue o comunque non adatte all'uso da parte dell'uomo, nonché in territori non sfruttabili per l'agricoltura;
- hanno una velocità di crescita ben superiore a quella delle piante agricole: ciò comporta che siano sufficienti aree di minor estensione per produrre una data quantità di biodiesel rispetto alle colture tradizionali;

- hanno efficienza fotosintetica (corrispondente alla percentuale di energia solare che può essere immagazzinata in energia chimica) dell'ordine del 3-8%, rispetto allo 0,5% delle piante terrestri;
- sono uno strumento per catturare la CO₂, per cui la loro crescita può essere abbinata ad una centrale termoelettrica di un impianto industriale, la quale produce fumi ricchi di anidride carbonica;
- possono crescere in acque reflue (*wastewater*), grazie alla presenza di diversi nutrienti utilizzabili dalle alghe. Un impiego di *wastewater* nel fotobioreattore permette quindi sia di garantire la crescita delle microalghe sia di realizzare un parziale trattamento dell'effluente (Lundquist *et al.*, 2010);
- consentono di ottenere un biodiesel privo di zolfo; inoltre, le emissioni di particolato sono inferiori a quelle associate al biodiesel tradizionale;
- accumulano non solo lipidi ma anche proteine e carboidrati, che possono essere convertiti in diverse fonti di energia come idrogeno, metano ed etanolo;
- a valle dell'estrazione dell'olio forniscono biomassa esausta, che può essere "recuperata" per generare calore, vapore o elettricità.

In Tabella 1.1 si riporta un confronto tra le microalghe e altre fonti di produzione di biodiesel (Beraldi, 2012).

Tabella 1.1. Confronto di diverse fonti di produzione di biodiesel.

Fonte di biodiesel	Contenuto di olio [%]	Resa in olio [l/ha y]	Area necessaria [m ² y/kg _{biodiesel}]	Produttività di biodiesel [kg _{biodiesel} /ha y]
Mais	4	172	66	152
Canapa	33	363	31	321
Soia	18	636	18	562
Colza	41	974	12	862
Girasole	40	1070	11	946
Olio di palma	36	5366	2	4747
Microalghe (basso contenuto in olio)	30	58700	0,2	51927
Microalghe (medio contenuto in olio)	50	97800	0,1	86515
Microalghe (alto contenuto in olio)	70	136900	0,1	121104

Nonostante i numerosi vantaggi, la realizzazione di sistemi su scala industriale di produzione di biodiesel da microalghe presenta attualmente alcuni limiti evidenti, legati a problemi di base non ancora risolti, quali:

- efficienze fotosintetiche basse, impiegando le attuali tecnologie;
- un bilancio totale di energia negativo, se si includono il pompaggio dell'acqua, l'aggiunta di nutrienti, i processi di separazione ed estrazione dell'olio;
- mancanza di esperienza nel settore, dato che sono ancora pochi gli impianti pilota in esercizio;
- difficoltà nella scelta della specie microalgale più adatta a bilanciare la produzione di biodiesel e co-prodotti di valore (per migliorare l'economicità del processo).

Tutti questi aspetti rendono, al momento attuale, non ancora competitivi i costi del biodiesel da microalghe rispetto alla produzione di carburanti da fonti non rinnovabili.

1.3 Produzione di biodiesel da microalghe su scala industriale

La continua ricerca e sviluppo nel settore dei biocarburanti di terza generazione, finanziata e sostenuta principalmente negli USA, ha portato a concepire diverse soluzioni impiantistiche, che sono oggetto di accurate ottimizzazioni volte a raggiungere in breve tempo una economicità di produzione.

Si riporta in Figura 1.1 lo schema a blocchi generale di un processo per la produzione di biodiesel da microalghe.

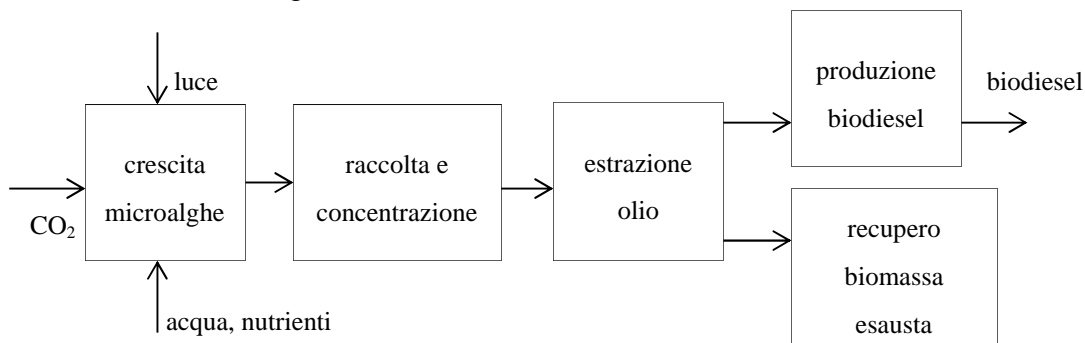


Figura 1.1. Schema a blocchi generale di un processo per la produzione di biodiesel da microalghe.

Il sistema è caratterizzato dai seguenti blocchi principali:

- crescita delle microalghe in un fotobioreattore, alimentato da: acqua, nutrienti, CO₂ e inoculo;
- raccolta e concentrazione della biomassa nella corrente d'uscita in modo da consentire l'estrazione dell'olio;

- estrazione dell'olio accumulato dalla biomassa nella fase di crescita e sua separazione dalla biomassa esausta;
- produzione di biodiesel dall'olio estratto;
- recupero energetico della biomassa esausta.

Per ognuno di questi *step*, sono state proposte alternative impiantistiche, di seguito riassunte.

1.3.1 Crescita microalgale

Le microalghe possono essere coltivate in sistemi rientranti in due categorie principali: sistemi aperti e sistemi chiusi, operanti entrambi in continuo (Adami, 2011). I primi sono a diretto contatto con l'atmosfera, mentre i secondi prevedono l'isolamento del sistema reagente dall'ambiente esterno. Entrambi possono essere nominati fotobioreattori (PBR), sebbene, per essere precisi, tale termine si riferisce preferibilmente ai reattori chiusi.

Si riportano in Figura 1.2 due immagini relative ad entrambe le tipologie.

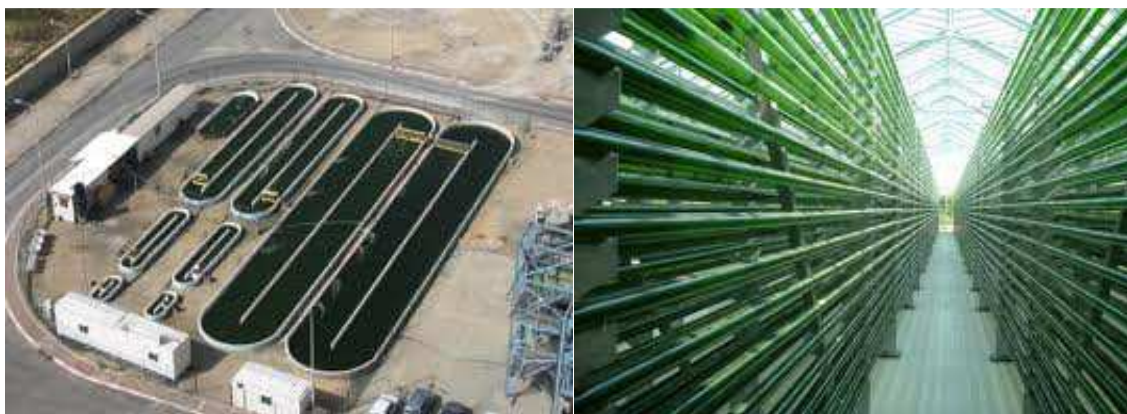


Figura 1.2. Sistema di crescita di microalghe aperto (a sinistra) e chiuso (a destra).

I sistemi aperti sono stati maggiormente indagati fino ad ora. Possono essere classificati in acque naturali (laghi, stagni) o laghetti artificiali. Le configurazioni più utilizzate sono gli stagni circolari (*circular pond*) e quelli a canaline (*raceway pond*). In questi ultimi l'acqua, contenente i nutrienti necessari, circola lungo una pista. Un sistema d'agitazione a pale mantiene in sospensione la biomassa prodotta. In questi reattori la profondità è limitata, in modo da rendere facilmente assorbibile dalle microalghe la luce solare. Il sistema funziona in continuo: ad un'estremità si alimenta la soluzione acquosa contenente i nutrienti, assieme alla CO₂, all'altra estremità si raccoglie la sospensione per i trattamenti successivi. In Figura 1.3 si propone uno schema di *raceway pond*.

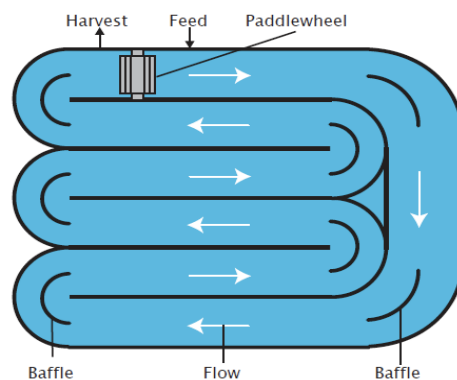


Figura 1.3. Schema relativo a un raceway pond (Caldana, 2012).

In generale i sistemi aperti, rispetto a quelli chiusi, presentano una maggior facilità di costruzione, con un effetto positivo sui costi di impianto. Ciò è tuttavia accompagnato da una serie di svantaggi: difficoltoso utilizzo della luce da parte delle cellule, perdite per evaporazione e necessità di superfici molto estese per la realizzazione del sistema di reazione. Inoltre, è impossibile impedire il contatto delle alghe con potenziali “predatori”.

I sistemi chiusi possono essere realizzati in diverse configurazioni: a pannelli orizzontali (*flat plate*), tubolari o verticali. Risultano sicuramente più complessi nella realizzazione rispetto ai sistemi aperti (con aggravio sui costi di costruzione), ma consentono un più stretto controllo dei parametri chimico-fisici e biologici della coltura, nonché una migliore resa di produzione. Inoltre garantiscono un efficiente isolamento dall’ambiente esterno, evitando qualsiasi contaminazione. Gli aspetti più critici riguardano le escursioni termiche, per cui sono richiesti appositi sistemi di raffreddamento, nonché il rischio di accumulo dell’ossigeno prodotto; per questi motivi le dimensioni di tali fotobioreattori sono limitate.

In aggiunta ai due sistemi appena citati, si stanno attualmente proponendo configurazioni che raccolgano i vantaggi di entrambi: si tratta dei cosiddetti *closed pond*, che sono costituiti da uno stagno dotato di copertura (trasparente alla luce solare e dotata di spurgo), tale da impedire qualsiasi interazione della coltura con l’atmosfera. Il costo associato ai *closed pond* è ovviamente superiore a quello dei corrispondenti sistemi aperti, ma inferiore a quello dei fotobioreattori. In tal modo si è in grado di eliminare qualsiasi contatto con l’atmosfera, anche con un sistema di dimensioni rilevanti.

Si sottolinea che, in ogni caso, è di fondamentale importanza garantire un adeguato apporto di CO₂. Tale reagente può essere immesso nel sistema secondo due differenti modalità:

- saturazione con CO₂ dell’acqua da inviare al reattore;
- gorgogliamento della CO₂ direttamente nel fotobioreattore.

Nel primo caso, la corrente gassosa è messa in contatto con la *stream* liquida e, mediante un apposito saturatore (*membrane contactors*, colonna a bolle, *packed column*...) si satura l’acqua di CO₂. In tal modo si evitano gli elevati costi di compressione del gas, dovendo vincere esclusivamente le perdite di carico del saturatore; compiuta la solubilizzazione, è

sufficiente pompare un liquido, operazione generalmente meno costosa che comprimere un gas. Tuttavia, a causa della modesta solubilità della CO₂ in fase acquosa, sono richieste per tale operazione portate elevate d'acqua, con conseguente costo di pompaggio non trascurabile. Il secondo assetto prevede invece il gorgogliamento del gas direttamente nel reattore, mediante un tubo perforato: ciò consente di usare portate di liquido inferiori, ma necessita di un compressore per far vincere al gas le elevate perdite di carico generate dall'attraversamento del tubo poroso.

1.3.2 Raccolta e concentrazione

La sospensione acquosa di biomassa in uscita dal fotobioreattore viene raccolta e concentrata in più stadi, per generare le condizioni favorevoli all'estrazione dell'olio. La progressiva eliminazione dell'acqua può avvenire mediante diversi stadi, comprendenti:

- sedimentazione, in chiarificatori lamellari o vasche di decantazione: tale sistema garantisce una prima concentrazione della sospensione, adatta ad essere inviata nei concentratori successivi;
- filtropressatura: si tratta di un sistema di concentrazione nato come discontinuo, ma, grazie all'automazione del processo e alla dotazione di più elementi in parallelo, può garantire una rimozione d'acqua pressoché continua;
- centrifugazione: come la filtropressatura, garantisce disidratazioni notevoli, ma richiede comunque l'ausilio di opportuni flocculanti.

I costi associati a tali operazioni sono in ogni caso elevati, ma necessari per la successiva estrazione dell'olio. Solitamente, a valle delle unità di concentrazione, la corrente si presenta con un contenuto di biomassa del 20% in peso, non ancora idonea al recupero dell'olio. Si realizza quindi, generalmente, un essiccamento, per eliminare l'acqua intercellulare presente nella biomassa. In tal modo si porta la frazione di acqua al 10% in peso rispetto alla biomassa.

1.3.3 Estrazione dell'olio

Disidratata la biomassa, si procede all'estrazione dell'olio in essa accumulato. A tale scopo sono potenzialmente utilizzabili:

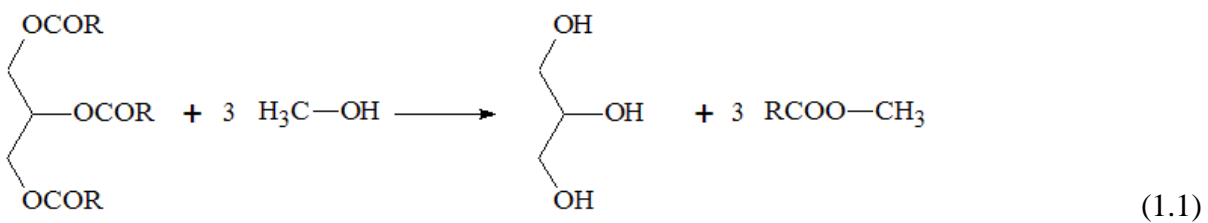
- solventi organici, soprattutto esano ma anche cloroformio. Ciò perché il primo, seppur meno efficiente del secondo, è meno tossico e più selettivo verso i lipidi naturali;
- fluidi supercritici, in particolare la CO₂. Ai vantaggi di tale procedura (atossicità del solvente, produzione di un estratto già separato dal solvente...) si aggiunge il grave inconveniente degli elevati costi di funzionamento, dovendo operare ad alte pressioni. Ciò ne esclude al momento l'utilizzo su scala industriale. Tuttavia questa soluzione, estremamente innovativa e promettente, potrà competere in futuro, grazie alle attività

di ricerca e sviluppo, con i sistemi attualmente in uso, che prevedono l'impiego dei solventi organici sopra citati.

Operando con un estrattore solido-liquido il contatto fra la biomassa e il solvente organico (solitamente esano), quest'ultimo è in grado di penetrare nelle pareti cellulari, rompendole e liberando l'olio che si discioglie nel solvente stesso. In uscita dall'estrattore si separano due correnti: una costituita dalla fase apolare (solvente + olio), l'altra da biomassa esausta (solida) e dalla fase acquosa (residua). La fase apolare si separa nei suoi costituenti mediante colonna di *stripping*, recuperando nel distillato l'esano (che viene riciclato) e l'olio nel residuo.

1.3.4 Produzione biodiesel

L'olio recuperato mediante estrazione con solvente è pronto ad essere convertito in biodiesel. In genere si applica una reazione di transesterificazione e si convertono i trigliceridi in glicerina e esteri di acidi grassi (biodiesel o FAME), attraverso reazione con metanolo:



La reazione si svolge in tre *step* (Caldana, 2012): inizialmente i trigliceridi sono convertiti in digliceridi, poi in monogliceridi ed infine in glicerolo. La reazione è d'equilibrio e prevede l'utilizzo di un eccesso significativo di metanolo (rapporto molare 6:1) per raggiungere rese del 98%. Solitamente si preferisce una catalisi di tipo basico (NaOH, KOH) condotta a 60°C a pressione atmosferica. Poiché i reagenti di partenza sono immiscibili tra loro, nel reattore coesistono due fasi liquide distinte, per cui la separazione finale dei prodotti può essere compiuta attraverso ripetuti lavaggi con acqua per asportare il metanolo ed il glicerolo residui. Un'alternativa alla transesterificazione è il processo di *hydrotreating*, volto anch'esso a produrre biodiesel a partire dall'olio estratto (Davis *et al.*, 2011). L'impiego di idrogeno come reagente permette infatti di rimuovere gli atomi di ossigeno e saturare i doppi legami C=C presenti nelle catene dei trigliceridi, ottenendo pertanto il biocombustibile desiderato.

1.3.5 Recupero della biomassa esausta

Assieme all'olio estratto, si recupera la biomassa esausta, che può essere inviata ad impianti di valorizzazione energetica, al fine di migliorare, in termini energetici ed economici, il rendimento dell'intero processo. Il recupero dell'energia può avvenire:

- per combustione: in questo caso l'energia termica prodotta bruciando la biomassa può essere utilizzata direttamente in impianto, o in alternativa per ottenere energia elettrica mediante cicli a vapore;
- per gassificazione: tramite questa tecnica si converte qualsiasi materia prima contenente carbonio (come la biomassa esausta) in gas di sintesi (*syngas*). Il carbonio reagisce con vapore acqueo e ossigeno (presente in difetto) a pressioni e temperature elevate, andando a formare un *syngas* costituito prevalentemente da idrogeno e monossido di carbonio, acqua, metano e da altri sottoprodotti (H_2S , CO_2 , HCN , NH_3 ...), che vanno in seguito separati. Benché sia la combustione che la gassificazione siano processi di ossidazione, la prima avviene in eccesso di ossigeno, mentre la seconda in carenza, consentendo di realizzare un'ossidazione parziale;
- attraverso pirolisi: processo di decomposizione termica di sostanze organiche, ottenuta mediante calore in atmosfera riducente, al fine di produrre composti liquidi e gassosi ad alto contenuto energetico, a temperature inferiori rispetto alla gassificazione.

In ogni caso, una parte dell'olio prodotto può essere bruciata per generare calore o energia elettrica, nel caso in cui la quantità di biomassa non sia sufficiente a coprire i fabbisogni energetici dell'impianto di produzione.

Da un'attenta analisi delle diverse alternative progettuali si è riscontrato (Palma, 2011), che il recupero energetico mediante combustione è il più efficiente in termini di EROEI (*Energy Returned On Energy Invested*).

Un altro sistema di valorizzazione energetica è la digestione anaerobica per produrre biogas contenente metano, utile anch'esso per garantire l'autosufficienza energetica dell'impianto.

1.4 Scopo della Tesi

L'obiettivo principale della Tesi è l'analisi economica di un tipico sistema produttivo autotrofo di olio da microalghe, dal quale è possibile ricavare biodiesel. La valutazione dei costi è di fondamentale importanza, poiché ciò che rallenta l'affermazione dei biocarburanti di terza generazione è la scarsa competitività con i carburanti tradizionali. Attraverso lo studio approfondito delle microalghe, a partire dalle loro cinetiche di produzione, fino alla progettazione di un processo che le coinvolga, ed alla relativa valutazione di redditività, si è inteso evidenziare i principali "colli di bottiglia", che ostacolano attualmente la fattibilità economica della tecnologia. Questi costituiscono gli aspetti su cui concentrarsi nelle future attività di ricerca e sviluppo, al fine di un miglioramento in termini di rendimento energetico ed in generale economico del processo di produzione di biodiesel da microalghe.

Capitolo 2

Confronto tra modelli cinetici

In questo Capitolo si approfondisce il confronto di due modelli cinetici finalizzati a simulare la crescita delle microalghe in condizioni di luce limitante. Vengono analizzati nel dettaglio il modello di Molina Grima (Molina Grima *et al.*, 1999), avente struttura tipo Monod, e il modello di Cornet (Cornet *et al.*, 1995), perfezionato da Pruvost (Pruvost *et al.*, 2011).

Nella prima parte si descrive l'applicazione del modello di Molina Grima alla microalga *Chlorella protothecoides*, riprendendo un'analisi, svolta precedentemente, sull'utilizzo di acque reflue come mezzo di crescita di biomassa algale (Morandini, 2012). Successivamente si affronta l'applicazione del modello di Cornet, sia per *Scenedesmus obliquus*, che per l'alga sopra citata.

2.1 Applicazione del modello di Molina Grima a *Chlorella protothecoides*

Da precedenti studi (Morandini, 2012) è emersa la necessità di ulteriori approfondimenti sulla crescita di *C. protothecoides* in *wastewater*. Nello specifico, si è considerata in tale contesto prioritaria la valutazione dell'accuratezza di diversi modelli cinetici. Ad una prima analisi del semplicistico modello di Verhulst, segue uno studio più approfondito dei modelli a struttura tipo Monod, sia in condizioni di substrato limitante, sia nel caso di luce limitante. Quest'ultimo stato è ben descritto dal modello di Molina Grima, che risulta in questa sede oggetto di una più ampia riflessione.

2.1.1 Considerazioni preliminari

Si riporta in Tabella 2.1 la produttività di biomassa relativa agli esperimenti sulle acque reflue di Padova a diversi tempi di residenza (Morandini, 2012).

Tabella 2.1. Produttività di biomassa a diversi tempi di residenza relativa alle acque reflue di Padova (Morandini, 2012).

Tempo di residenza [d]	Produttività di biomassa [g/l·d]
0,64	0,23
1,01	0,53
1,26	0,51
1,97	0,41

In Figura 2.1 è riportato l'andamento di tali risultati sperimentali.

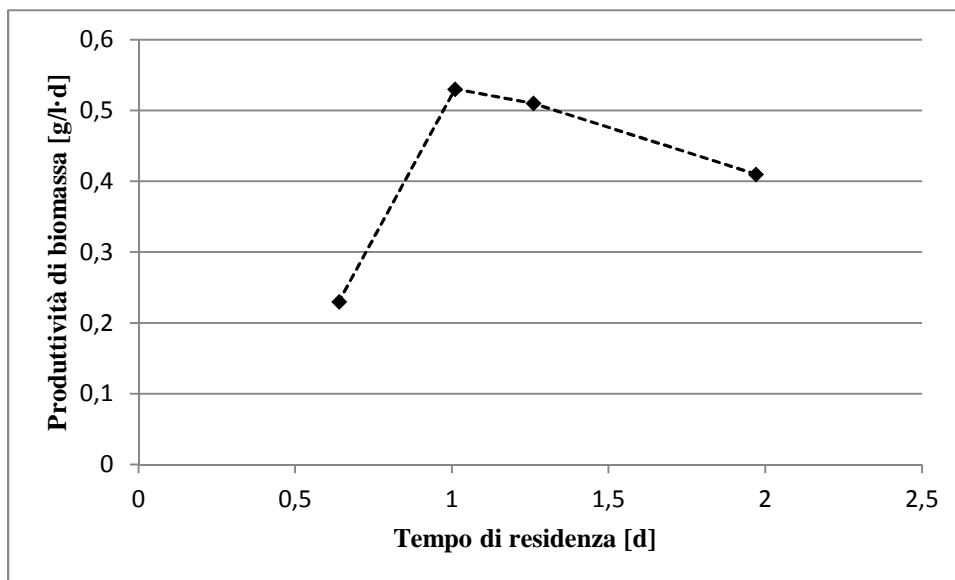


Figura 2.1. Produttività di biomassa a diversi tempi di residenza relativa alle acque reflue di Padova (Morandini, 2012).

Per un reattore continuo che opera in stato stazionario (come quello a cui si riferiscono i dati di Tabella 2.1), la produttività volumetrica di biomassa (P) è definita dalla relazione:

$$P = \frac{c_{xu}}{\tau} \quad (2.1)$$

dove:

c_{xu} = concentrazione in uscita della biomassa, [g/l];

τ = tempo di residenza nel reattore, [d].

Dall'osservazione dei dati di Figura 2.1 si può notare l'esistenza di un massimo di produttività. L'obiettivo del presente lavoro consiste nel modellare il trend P vs τ in modo da prevedere il τ ottimale che garantisca la massima produttività del sistema considerato.

2.1.2 Modello di Verhulst

In prima analisi si considera il modello cinetico di Verhulst, sebbene negli anni si sia rivelato inadeguato per problemi come quello in esame.

Tale modello è così definito:

$$\mu = \mu_{max} \left[1 - \frac{c_{xu}}{c_{xu,m}} \right] \quad (2.2)$$

dove:

μ = velocità di crescita specifica, [d^{-1}];

μ_{max} = velocità di crescita specifica massima, [d^{-1}];

$c_{xu,m}$ = concentrazione di biomassa massima ottenibile in un reattore batch, [mg/l]

Il reattore continuo adoperato in laboratorio per le analisi si può rappresentare secondo lo schema riportato in Figura 2.2.

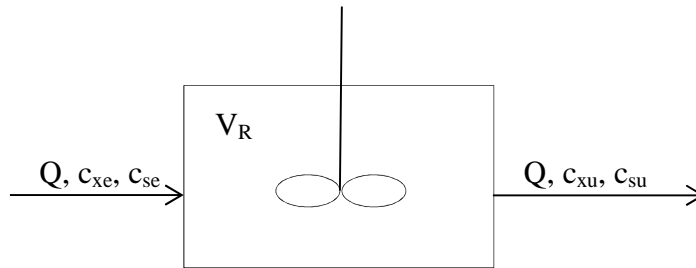


Figura 2.2. Schema del reattore di laboratorio.

dove:

Q = portata volumetrica, [l/d];

c_{xe} = concentrazione in ingresso della biomassa, [mg/l];

c_{xu} = concentrazione in uscita della biomassa, [mg/l];

c_{se} = concentrazione in ingresso di substrato, [mg/l];

c_{su} = concentrazione in uscita di substrato, [mg/l];

V_R = volume del reattore, [l].

Il reattore in questione è un CSTR in condizioni di stato stazionario¹. Le seguenti equazioni riportano i bilanci di materia rispettivamente della biomassa algale e del substrato, considerando la predetta assunzione di stato stazionario:

$$0 = c_{xe} - c_{xu} + r_x \tau \quad (2.3)$$

$$0 = Q c_{se} - Q c_{su} - \frac{1}{Y_{X/S}} r_x V_R \quad (2.4)$$

¹Si è appurato da ulteriori analisi di laboratorio (Facca, 2013) come il mescolamento nel reattore si possa considerare pressoché perfetto, quindi riconducibile ad un CSTR.

dove:

$r_x = \mu c_{xu}$ = velocità di crescita della biomassa, [g/l·d];

$Y_{X/S} = -dc_x/dc_s$ = resa relativa al substrato, [adim].

Si considera in tale frangente il solo bilancio della biomassa; in tale equazione si può trascurare la concentrazione in ingresso di biomassa stessa ed esplicitare la velocità di crescita, ottenendo:

$$c_{xu} = \mu c_{xu} \tau \quad (2.5)$$

da cui:

$$\mu = \frac{1}{\tau} \quad (2.6)$$

Richiamando il modello di Verhulst per μ , dalla (2.5) risulta:

$$c_{xu} = c_{xu,m} \left(1 - \frac{1}{\mu_{max} \tau} \right) \quad (2.7)$$

La produttività (volumetrica) di biomassa si può ottenere dalla (2.1):

$$P = \frac{c_{xu}}{\tau} = c_{xu,m} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\mu_{max} \tau^2} \right) \quad (2.8)$$

A questo punto è possibile ricavare il tempo di residenza ottimale, τ_{opt} , a cui corrisponde la massima produttività: è sufficiente derivare l'espressione di P e porre il risultato pari a zero:

$$\frac{dP}{d\tau} = c_{xu,m} \left(\frac{1}{\tau^2} - \frac{2}{\mu_{max} \tau^3} \right) = 0 \quad (2.9)$$

↓

$$\tau_{opt} = \frac{2}{\mu_{max}} \quad (2.10)$$

Nel caso specifico, $\mu_{max} = 0,93 \text{ d}^{-1}$ (Morandini, 2012), quindi $\tau_{opt} = 2,15 \text{ d}$. Dal confronto con i dati sperimentali si osserva una chiara discrepanza, in quanto sperimentalmente il massimo di produttività corrisponde a un τ_{opt} di 1,01 d. Si deduce quindi che il modello cinetico di Verhulst, come previsto, è inadeguato a riprodurre i dati sperimentali.

2.1.3 Produttività con il substrato come fattore limitante

Nella condizione di substrato limitante è importante definire in modo più preciso la resa relativa al substrato, $Y_{X/S}$:

$$Y_{X/S} = \frac{\text{biomassa prodotta}}{\text{substrato consumato}} = -\frac{dc_x}{dc_s} \quad (2.11)$$

Poiché il reattore in questione si può considerare un CSTR in stato stazionario, trascurando il termine di mantenimento, è possibile stabilire la seguente relazione tra biomassa prodotta e substrato consumato:

$$c_{xu} = Y_{X/S}(c_{se} - c_{su}) \quad (2.12)$$

Nel caso di substrato limitante, il modello cinetico di riferimento è quello di Monod:

$$\mu = \mu_{max} \frac{c_{su}}{K_M + c_{su}} \quad (2.13)$$

dove K_M è il parametro che rappresenta la concentrazione di substrato necessaria affinché la reazione abbia velocità pari a metà della velocità massima [mg/l].

Il bilancio di materia del CSTR (equazione 2.5) può essere così esplicitato:

$$\tau = \frac{1}{\mu} = \frac{K_M + c_{su}}{\mu_{max} c_{su}} \quad (2.14)$$

Esplicitando c_{su} nell'equazione (2.14), si ottiene:

$$c_{su} = \frac{\frac{K_M}{\tau}}{\mu_{max} - \frac{1}{\tau}} \quad (2.15)$$

Sostituendo la (2.15) nella (2.12):

$$c_{xu} = Y_{X/S} \left(c_{se} - \frac{\frac{K_M}{\tau}}{\mu_{max} - \frac{1}{\tau}} \right) \quad (2.16)$$

Di conseguenza, la produttività risulta:

$$P = Y_{X/S} \left(c_{se} - \frac{\frac{K_M}{\tau}}{\mu_{max} - \frac{1}{\tau}} \right) \frac{1}{\tau} \quad (2.17)$$

Derivando P rispetto a τ e ponendo il risultato pari a zero si deduce il valore di τ_{opt} :

$$\tau_{opt} = \frac{1}{\left[\mu_{max} \left(1 - \sqrt{\frac{K_M}{K_M + c_{se}}} \right) \right]} \quad (2.18)$$

Considerando $K_M \ll c_{se}$ si ottiene in definitiva:

$$\tau_{opt} \cong \frac{1}{\mu_{max}} \quad (2.19)$$

Sperimentalmente è stato ricavato un μ_{max} pari a $0,93 \text{ d}^{-1}$ (Morandini, 2012) a cui, secondo il modello appena esposto, corrisponde un τ_{opt} di $1,08 \text{ d}^{-1}$, non molto lontano dal valore sperimentale ($1,01 \text{ d}^{-1}$).

Il modello cinetico di Monod, valido nel caso di substrato limitante, è quindi adeguato a predire il tempo di residenza ottimale che permette di ottenere la massima produttività, cosa che il modello di Verhulst non consentiva. Tuttavia, le condizioni operative del sistema in esame (PBR ad acque reflue) sono caratterizzate da una limitazione associata alla luce piuttosto che al substrato.

2.1.4 Produttività con la luce come fattore limitante: il modello di Molina Grima

Poiché nelle normali condizioni di lavoro la luce risulta il fattore limitante, è possibile definire un modello cinetico che richiama quello di Monod, elaborato da Molina Grima (Molina Grima *et al.*, 1999) , in cui tuttavia si sostituisce l'effetto limitante del substrato con quello della luce:

$$\mu = \mu_{max} \frac{\bar{I}}{K_I + \bar{I}} - \mu_e \quad (2.20)$$

dove:

\bar{I} = intensità della radiazione media nello spessore del PBR, [$\mu\text{E}/\text{s}\cdot\text{m}^2$];

μ_e = costante di mantenimento (considera sia la respirazione, sia la morte), [d^{-1}];

K_I = costante di saturazione, definita come l'intensità di luce richiesta per raggiungere metà della massima velocità di crescita [$\mu\text{E}/\text{s}\cdot\text{m}^2$].

Il termine di intensità della radiazione media deriva dal fatto che, nel caso di una coltura densa di microalghe, si realizza un'attenuazione della luce lungo lo spessore del reattore: la distribuzione della luce all'interno del PBR non è quindi omogenea, a differenza delle concentrazioni delle specie coinvolte (vedi ipotesi, confermata sperimentalmente, di CSTR). In Figura 2.3 si riporta la sezione del PBR *flat-plate* in esame, comprendente il profilo dell'intensità della radiazione lungo la profondità stessa (direzione z). In particolare, nella rappresentazione grafica si omette l'effetto delle lastre in policarbonato, dello spessore di 2 mm, in ciascuna delle quali si realizza un assorbimento dell'11% della radiazione luminosa. Il decadimento di I lungo z, illustrato in Figura 2.3, si riferisce pertanto al solo spessore del "contenuto" del reattore.

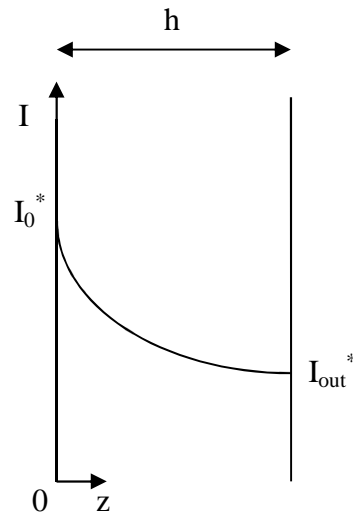


Figura 2.3. Sezione del PBR con l'andamento di I lungo lo spessore.

Si definisce I_0^* l'intensità della luce incidente sulla superficie della coltura (quindi al netto dell'11% assorbito nel primo strato di policarbonato), mentre I_{out}^* risulta l'intensità della radiazione al termine del cammino ottico definito dallo spessore della coltura (a cui è necessario sottrarre un ulteriore 11%, relativo all'assorbimento nel secondo strato di PC, per definire l'intensità di radiazione captata dal rilevatore). Dall'analisi qualitativa riportata in Figura 2.3, si può pertanto osservare una decrescita esponenziale di I lungo z. Per quantificare tale condizione, si può richiamare la legge di Lambert-Beer, secondo la quale I dipende, oltre che dalla posizione specifica lungo lo spessore (z), dalla concentrazione di biomassa (c_{xu}) e da un certo coefficiente di assorbimento della biomassa stessa (K_a):

$$I(z) = I_0^* e^{-zK_a c_{xu}} \quad (2.21)$$

L'intensità della radiazione media lungo lo spessore del PBR da $z=0$ a $z=h$ (h = spessore PBR) deriva dall'integrazione di I lungo h stessa:

$$\bar{I} = \frac{\int_0^h I(z) dz}{h} = \frac{I_0^* (1 - e^{-hK_a c_{xu}})}{hK_a c_{xu}} \quad (2.22)$$

Sostituendo l'equazione (2.22) nell'equazione (2.20) si ottiene:

$$\mu = \frac{1}{\tau} = \mu_{max} \frac{I_0^* (1 - e^{-hK_a c_{xu}})}{hK_a c_{xu} K_I + I_0^* (1 - e^{-hK_a c_{xu}})} - \mu_e \quad (2.23)$$

Com'è logico che sia, l'intensità media deve risultare minore dell'intensità della radiazione incidente:

$$\bar{I} < I_0^* \quad (2.24)$$

Risolviendo l'equazione (2.20) rispetto a \bar{I} risulta:

$$\bar{I} = \frac{K_I \left(\mu_e + \frac{1}{\tau} \right)}{\mu_{max} - \left(\mu_e + \frac{1}{\tau} \right)} < I_0^* \quad (2.25)$$

Risolvendo la (2.25) rispetto a τ è possibile ottenere il seguente vincolo:

$$\tau > \frac{1 + \frac{K_I}{I_0^*}}{\mu_{max} - \mu_e \left(1 + \frac{K_I}{I_0^*} \right)} \quad (2.26)$$

Per trovare la produttività di biomassa, si sfruttano le definizioni relative alle equazioni (2.1) e (2.23). P risulta di conseguenza:

$$P = \frac{c_{xu}}{\tau} = c_{xu} \left(\mu_{max} \frac{I_0^* (1 - e^{-hK_a c_{xu}})}{hK_a c_{xu} K_I + I_0^* (1 - e^{-hK_a c_{xu}})} - \mu_e \right) \quad (2.27)$$

L'equazione (2.27) dipende esclusivamente dalla concentrazione di biomassa. Per mezzo di questa equazione, con l'ausilio di Microsoft Excel[®], è stato possibile trovare l'andamento della produttività in funzione del tempo di residenza. In particolare, nel foglio di lavoro, è stato necessario fissare valori di concentrazione di biomassa piuttosto fitti (nel caso in esame, distanziati di 0,01 g/l). Per ogni valore di concentrazione fissato, è stato possibile ottenere una velocità specifica di crescita μ per mezzo dell'equazione (2.23). Successivamente, per mezzo del bilancio di materia di un CSTR in stato stazionario (equazione 2.6), il tempo di residenza è calcolabile come l'inverso di μ . Noto τ , è stata infine valutata la produttività per mezzo dell'equazione (2.27). In definitiva, sono stati in tal modo generati diversi punti (τ, P) per mezzo dei modelli precedentemente esposti, e da ciò è risultato possibile individuare la condizione di massima produttività. I dati impiegati per i calcoli sono riassunti in Tabella 2.2 (Morandini, 2012).

Tabella 2.2. Dati utilizzati per calcolare la produttività in una coltura a luce limitante (Morandini, 2012).

Dati	Simbolo	Valore	U.m.
Velocità di crescita specifica massima	μ_{max}	0,93	d ⁻¹
Costante di mantenimento	μ_e	0,093	d ⁻¹
Intensità radiazione incidente	I_0	100	$\mu\text{E} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
Intensità incidente effettiva	I_0^*	89	$\mu\text{E} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
Spessore reattore	h	0,012	m
Costante di saturazione	K_I	75	$\mu\text{E} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
Coefficiente d'assorbimento della biomassa	K_a	0,149	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Dai dati in tabella si osserva come l'intensità della luce incidente sulla prima piastra in policarbonato sia pari a $100 \mu\text{E} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Questa tuttavia non risulta come detto l'intensità impiegata nei calcoli attraverso la legge di Lambert-Beer. Ad essa va sottratto l'11% di radiazione assorbita dal PC, ottenendo una I_0^* pari ad $89 \mu\text{E} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. La velocità di crescita specifica massima è quella ricavata dalla coltura nel sistema batch analizzato in laboratorio. Per quanto concerne K_I , in letteratura non sono stati rilevati valori della costante di saturazione relativi alla specie algale in esame. Tuttavia, il valore di tale parametro per *C. protothecoides* può essere ragionevolmente considerato simile a quello di *S. obliquus*. In questa sede si considera pertanto un valore di K_I pari a quello determinato sperimentalmente per *S. obliquus* (Enzo, 2012). In ogni caso è bene in futuro ricorrere ad una specifica sperimentazione volta a determinare con esattezza la costante di saturazione associata a *C. protothecoides*.

Il coefficiente d'assorbimento della biomassa è stato calcolato in tal modo: il reattore è stato fatto lavorare in condizioni batch per tre giorni (Morandini, 2012). La concentrazione di biomassa nel reattore e l'intensità della radiazione in uscita dal sistema sono state determinate quotidianamente. Si è assunto che la distribuzione della luce obbedisca alla legge di Lambert-Beer (2.21). Da ciò, con l'ausilio del risolutore Excel[®], è stato possibile ricavare K_a . Il valore ottenuto è pari a $0,149 \text{ m}^2/\text{g}$.

I dati sperimentali necessari per il calcolo di K_a sono riassunti, assieme a quelli simulati, in Tabella 2.3.

Tabella 2.3. Concentrazioni giornaliere di biomassa (peso secco), intensità luminosa in uscita misurata, effettiva e simulata con $K_a=0,149 \text{ m}^2/\text{g}$.

Giorno	Concentrazione di biomassa (peso secco) [g/l]	Intensità radiazione in uscita misurata, $I_{\text{out,exp}}$ [$\mu\text{E} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]	Intensità radiazione in uscita effettiva misurata, $I_{\text{out,exp}}^*$ [$\mu\text{E} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]	Intensità radiazione in uscita effettiva simulata, $I_{\text{out,calc}}^*$ [$\mu\text{E} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]
1	0,09	69	77,528	75,790
2	0,21	55	61,798	61,175
3	0,83	18	20,225	20,225

Si ricorda come I_{out}^* sia già stata definita come l'intensità della radiazione al termine del cammino ottico, cioè alla coordinata $z=h$, punto che precede la seconda piastra in PC, attraverso la quale si ha l'11% di assorbimento di radiazione, generando la I_{out} che riceve il detector.

In Figura 2.4 si riporta per completezza una rappresentazione grafica dei punti sperimentali (c_{xu} ; I_{out}^*) e della relativa curva di *fitting*, dalla quale si osserva un margine d'errore contenuto, rientrante nella soglia di accettabilità per il problema in analisi (errore relativo medio di *fitting* sui tre punti sperimentali pari all'1,22%).

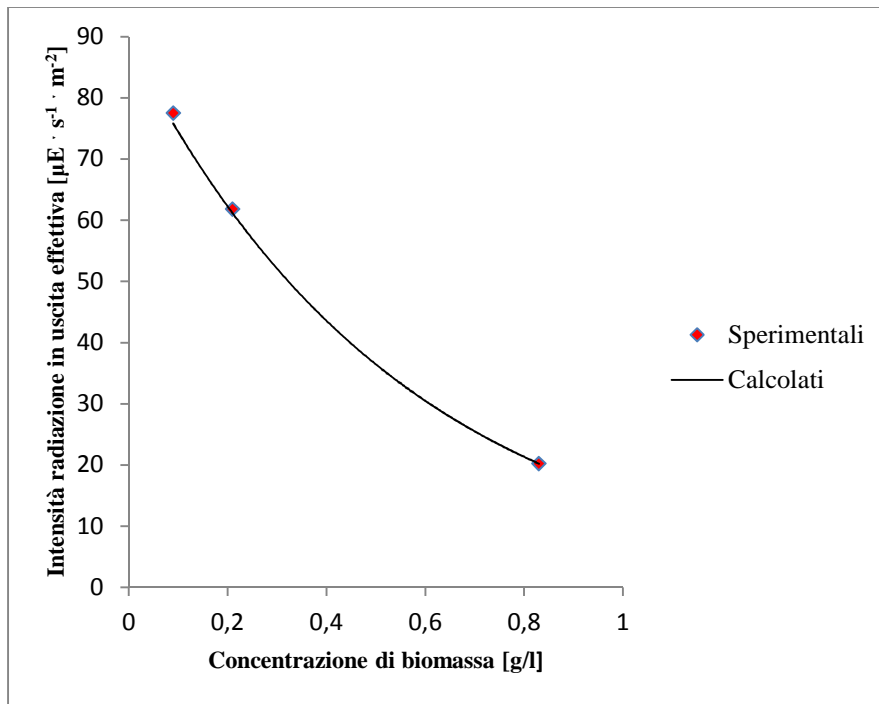


Figura 2.4. Confronto tra punti sperimentali e curva di fitting relativi all'andamento I_{out}^* vs c_{xu} con $K_a=0,149 m^2/g$.

Si riporta quindi l'andamento della produttività di biomassa in funzione del tempo di residenza, ricavato dalle equazioni precedentemente esposte, con l'ausilio di Microsoft Excel® (Figura 2.5).

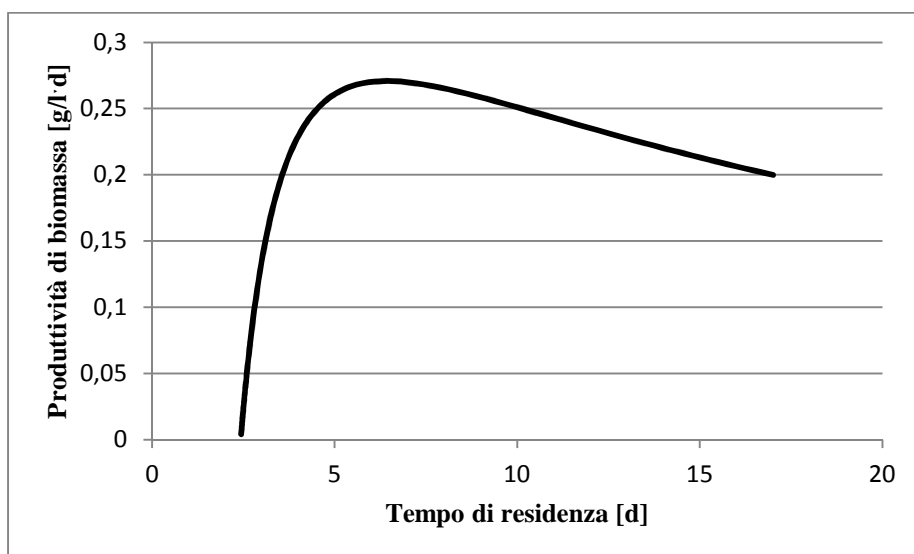


Figura 2.5. Relazione produttività di biomassa - tempo di residenza ottenuta a partire da un modello cinetico valido per condizioni di luce limitante.

Si può notare come il modello preveda, come osservato sperimentalmente, un massimo di produttività, solamente che in tal caso si assesta su 0,27 g/l·d, circa la metà del valore sperimentale ($\approx 0,53$, vedi Tabella 2.1). Il τ_{opt} risulta pari a circa 6,3 d, ben superiore a quanto constatato sperimentalmente (1,01 d). Inoltre, dai risultati sperimentali si estrapola la condizione di *wash-out* in corrispondenza di $\tau \approx 0,50$ d, mentre il modello suggerirebbe $\tau \approx 2,44$ d. Si deduce quindi che il modello, così come formulato, risulta inadeguato nella descrizione del sistema. Esso attribuisce infatti condizioni di *wash-out* a situazioni che in fase sperimentale raggiungono la produttività massima.

Per approfondire tale incongruenza e in particolare cercare di sanarla, si può tentare di modificare il modello precedentemente proposto. Nello specifico tale equazione comprende, come teoricamente richiesto, un termine di mantenimento, che comprende i fenomeni di respirazione e morte cellulari. Può comunque risultare ragionevole trascurarlo in questa fase, per comprendere se una sua assenza abbia effetti positivi sul *fitting*. Se così fosse, risulterebbe necessario approfondire la questione, in particolare rivedere la modellazione del mantenimento, per una migliore correlazione dei dati sperimentali.

Tuttavia, come previsto, la rimozione di μ_e dall'equazione (2.20) non porta benefici. Anzi, l'andamento della produttività in funzione del tempo di residenza non presenta più un punto di massimo, ma una monotonia crescente verso un asintoto orizzontale a circa $P=0,61$ g/l·d (Figura 2.6).

La condizione di *wash-out* è in questo caso a $\tau \approx 2$ d; come nella situazione precedente risulta ben superiore a quanto emerso sperimentalmente.

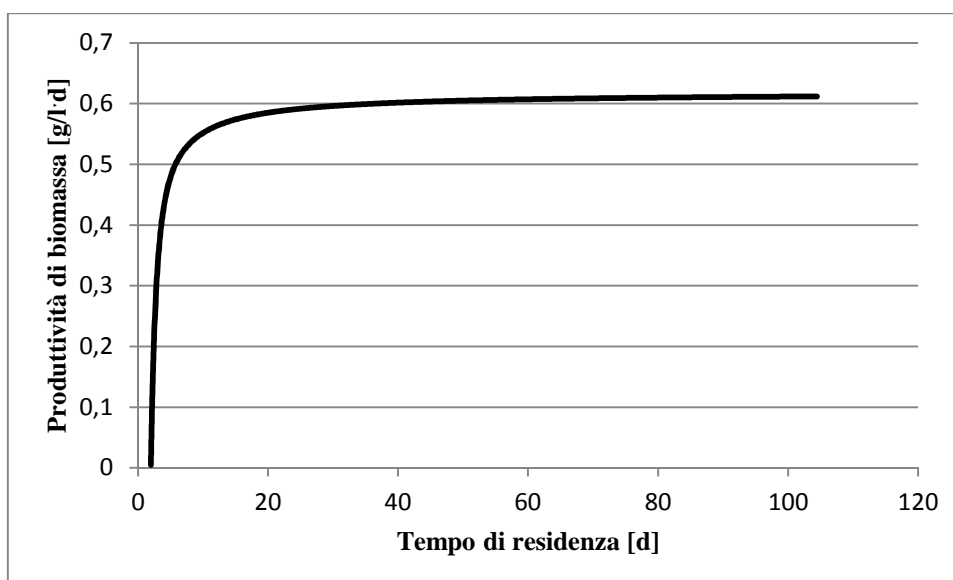


Figura 2.6. Relazione produttività di biomassa - tempo di residenza ottenuta a partire da un modello cinetico valido per condizioni di luce limitante (assenza di mantenimento).

Alla luce di quanto detto, risulta necessario considerare un approccio alternativo alla modellazione, che descriva con maggior precisione l'effetto della luce.

2.2 Applicazione del modello di Cornet a *Scenedesmus obliquus*

L'impiego di *S. obliquus* come microalga per PBR è stato ultimamente oggetto di diverse analisi, fra cui si citano (Enzo, 2012) e (Facca, 2013). Numerose sono state le condizioni operative esplorate per tale sistema. Per quanto concerne il presente studio, si fa riferimento alle più tipiche, ovvero: intensità luminosa costante e pari a $150 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$ e tempo di residenza pari a 1,66 d (Facca, 2013). Partendo da tali presupposti, si è indagata l'applicazione del modello di Cornet al sistema in esame. Di seguito si riportano gli sviluppi di tale lavoro.

2.2.1 Sensitività di c_x^* e P a μ_e , Ea e bEs

La presente analisi si basa inizialmente sulla determinazione delle condizioni di stazionarietà in un fotobioreattore CSTR operante con *S. obliquus* ad intensità luminosa costante (pari a $150 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$)², per diversi valori della costante di mantenimento μ_e (da 0 a $0,48 \text{ d}^{-1}$ distanziati di $0,024 \text{ d}^{-1}$)³.

Per conseguire tale obiettivo si è adoperato il modello di Cornet, secondo il quale il profilo dell'intensità luminosa (PAR) diretta lungo lo spessore del PBR risulta:

$$\frac{I_{dir}(z)}{I_{dir}(0)} = \frac{2}{\cos\theta} \frac{(1+\alpha) \exp[-\delta_{dir}(z-h)] - (1-\alpha) \exp[\delta_{dir}(z-h)]}{(1+\alpha)^2 \exp[\delta_{dir}h] - (1-\alpha)^2 \exp[-\delta_{dir}h]} \quad (2.28)$$

$$\delta_{dir} = \frac{\alpha c_x}{\cos\theta} (Ea + 2bEs) \quad (2.29)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{Ea}{(Ea+2bEs)}} \quad (2.30)$$

dove:

$I_{dir}(z)$ = radiazione fotosinteticamente attiva diretta alla profondità z , [$\mu\text{E}/\text{m}^2 \text{ s}$];

$I_{dir}(0)$ = radiazione fotosinteticamente attiva diretta a $z = 0$, [$\mu\text{E}/\text{m}^2 \text{ s}$];

θ = angolo incidente della radiazione rispetto la normale alla superficie del reattore, [rad];

h = profondità del fotobioreattore, [m];

z = dimensione caratteristica lungo la profondità del reattore, [m];

Ea = coefficiente d'assorbimento, [m^2/kg];

² Tale valore è stato selezionato per la presente analisi poiché risulta da numerosi test in batch il valore ottimale per la crescita cellulare (Enzo, 2012).

³ Nella successiva analisi di sensitività di c_x^* a μ_e , Ea e bEs sono mantenuti costanti e pari rispettivamente a 114 e $40 \text{ m}^2/\text{kg}$. Tali valori sono stati riscontrati, con una certa approssimazione, da precedenti esperimenti (Beraldi, 2012). Inoltre, in base a precedenti studi (Enzo, 2012) si è assunto per ρ_m un valore pari a 0,8 (indipendentemente dall'alga considerata) e per Φ (parametro tipico della microalga in esame, in questo caso *S. obliquus*) un valore pari a $2,77 \cdot 10^{-9} \text{ kg}/\mu\text{E}$.

Es = coefficiente di *back scattering*, [m²/kg];

b = frazione di *back scattering*, [adim].

La velocità di crescita specifica effettiva risulta invece:

$$\mu_{eff}(z) = \rho_m \frac{K}{K + I_{dir}(z)} \Phi E a I_{dir}(z) - \mu_e \quad (2.31)$$

dove:

$\mu_{eff}(z)$ = velocità di crescita specifica effettiva alla profondità z, [d⁻¹];

ρ_m = massima resa energetica sulla dissipazione di fotoni nell'antenna, [adim];

K = costante di saturazione per la fotosintesi, [$\mu\text{E}/\text{m}^2 \text{ s}$];

Φ = media spaziale della resa quantica per lo schema-Z della fotosintesi, [kg/ μE];

Ea = parametro di assorbimento, [m²/kg];

$I_{dir}(z)$ = radiazione fotosinteticamente attiva diretta alla profondità z, [$\mu\text{E}/\text{m}^2 \text{ s}$];

μ_e = costante di mantenimento, [d⁻¹].

Mediando inoltre $\mu_{eff}(z)$ nello spessore del PBR, è possibile ricavarne il valore medio. Quest'ultimo risulta il termine effettivamente preso in considerazione nel bilancio di materia associato al reattore.

In tale analisi si considera la sola componente diretta della radiazione e si esclude quella diffusa. Si sta effettuando infatti una simulazione di processi condotti in laboratorio (Facca, 2013), dove l'utilizzo di una lampada non prevede la presenza di radiazione diffusa. Inoltre la lampada stessa è posizionata in modo fisso davanti al PBR; ciò comporta che l'angolo di luce θ incidente sul reattore si mantenga costante e pari a zero. Infine, nel computo del profilo di $I_{dir}(z)$, si definisce $I_{dir}(0)$ come l'intensità luminosa diretta al netto dell'assorbimento di radiazione ad opera del *layer* in policarbonato.

Il bilancio generico (dinamico) di un CSTR è il seguente⁴:

$$\frac{dc_x}{dt} = -\frac{c_x}{\tau} + \mu_{eff} c_x \quad (2.32)$$

A stazionario, il termine di accumulo della (2.32) si annulla, ottenendo:

$$0 = -\frac{c_x}{\tau} + \mu_{eff} c_x \Rightarrow \mu_{eff} = \frac{1}{\tau} \quad (2.33)$$

La (2.33) risulta pertanto la condizione a cui deve sottostare μ_{eff} affinché si realizzi lo stato stazionario: in particolare, per un dato tempo di residenza τ , dettato dalle condizioni di lavoro del sistema in esame (in questo caso $\tau = 1,66 \text{ d}$), la velocità specifica di crescita dovrà essere pari all'inverso di τ stesso (in questo caso $0,604 \text{ d}^{-1}$).

⁴ Da qui in poi, per μ_{eff} s'intende la velocità specifica effettiva media sullo spessore del PBR.

Dalla (2.29) si nota come nella componente “diretta” della costante di crescita sia determinante l’effetto della concentrazione microalgale. Tale variabile è stata pertanto impiegata come input di un apposito programma Matlab[®], implementato per restituire in uscita profili di $\mu_{\text{eff}}(c_x)$ a diversi valori di μ_e (da 0 a $0,48 \text{ d}^{-1}$, con passo di $0,024 \text{ d}^{-1}$). Le intersezioni di tali curve con la retta orizzontale $\mu_{\text{eff}} = 1/\tau$ individuano le concentrazioni microalgali raggiunte a stazionario.

In Figura 2.7 si riporta ciò che è risultato da tale procedura.

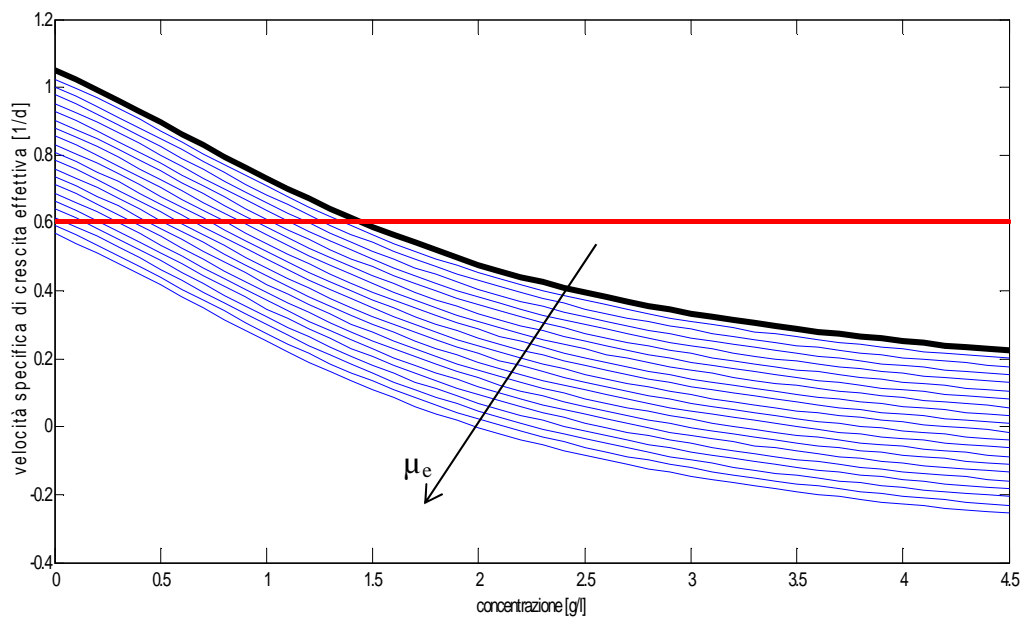


Figura 2.7. Andamento di $\mu_{\text{eff}}(c_x)$ ottenuto a diversi valori di μ_e (da 0 a $0,48 \text{ d}^{-1}$, con passo di $0,024 \text{ d}^{-1}$) e con intensità luminosa incidente sul reattore pari a $150 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$. La curva nera corrisponde alla condizione $\mu_e = 0$. La retta orizzontale rappresenta la condizione $\mu_{\text{eff}} = 1/\tau$. Pertanto la sua intersezione con le curve permette di individuare le condizioni di stazionarietà in termini di c_x .

Indicando la concentrazione raggiunta a stazionario con c_x^* , sono state raccolte le diverse coppie $(\mu_e; c_x^*)$ derivate dalla precedente analisi, ottenendo il grafico di Figura 2.8.

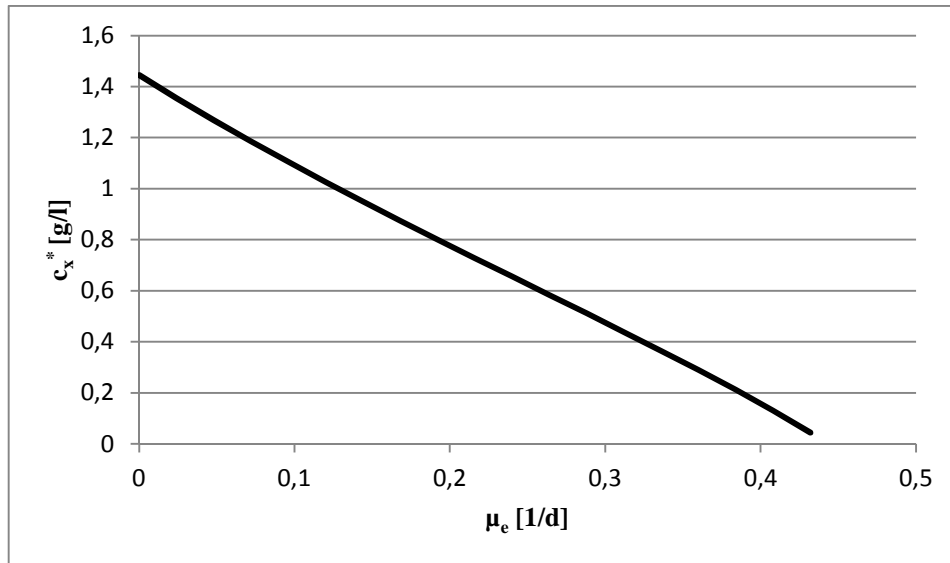


Figura 2.8. Andamento di c_x^* in funzione di μ_e , generato mediante l'applicazione della procedura di Cornet.

Dall'osservazione del trend di Figura 2.8, è emersa chiaramente la possibilità di fittare l'andamento stesso con una semplice funzione lineare.

In particolare l'equazione della retta di regressione risulta:

$$c_x^* \left[\frac{g}{l} \right] = -3,1618 \mu_e \left[\frac{1}{d} \right] + 1,4182 \quad R^2=0,9994 \quad (2.34)$$

Per la valutazione della sensitività alla costante di mantenimento della concentrazione microalgale a stazionario è sufficiente derivare la predetta equazione di *fitting* rispetto a μ_e , ottenendo:

$$\frac{dc_x^*}{d\mu_e} = -3,1618 \text{ [gd/l]} \quad (2.35)$$

Dalla (2.35) si può notare una rilevante sensitività della concentrazione a stazionario alla costante di mantenimento, che si mantiene invariata nell'intero *range* di valori presi in esame. Tale analisi si può applicare anche alla produttività giornaliera di biomassa a stazionario (P), definita come:

$$P \left[\frac{g}{ld} \right] = \frac{c_x^*}{\tau} \quad (2.36)$$

In particolare, convertiti i dati di c_x^* (generati in Matlab[®] a diversi valori di μ_e) in produttività, si è ricavato un trend ovviamente simile al precedente, riportato in Figura 2.9.

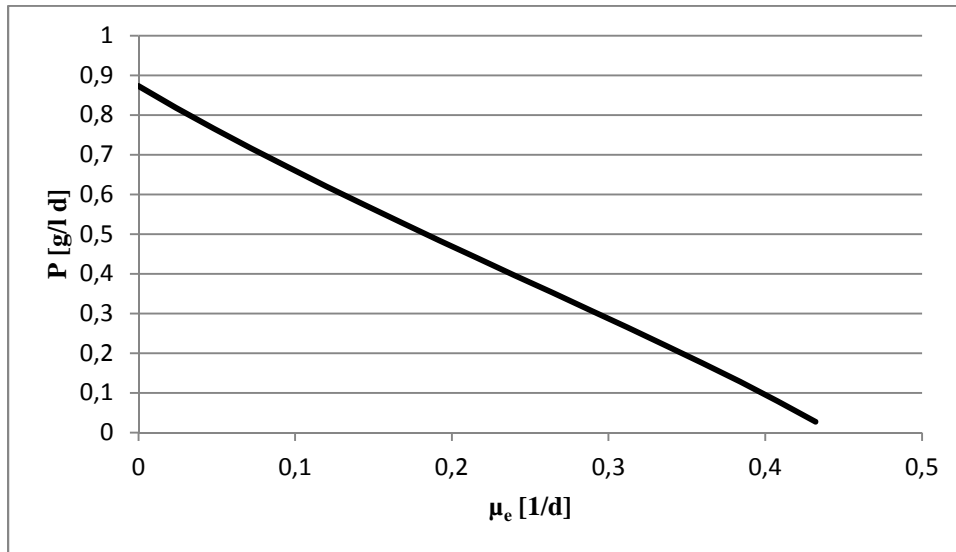


Figura 2.9. Andamento di P in funzione di μ_e , generato mediante l'applicazione della procedura di Cornet.

Anche in questo caso, la curva è fittata con una funzione lineare. Nello specifico, l'equazione della retta di *fitting* è la seguente:

$$P \left[\frac{g}{l \cdot d} \right] = -1,9097 \mu_e \left[\frac{1}{d} \right] + 0,8566 \quad R^2=0,9994 \quad (2.37)$$

Per la valutazione della sensitività alla costante di mantenimento della produttività oraria a stazionario è sufficiente derivare la predetta equazione di *fitting* rispetto a μ_e , ottenendo:

$$\frac{dP}{d\mu_e} = -1,9097 \text{ [g/l]} \quad (2.38)$$

Anche in questo caso, la sensitività si mantiene costante nell'intero *range* di valori presi in esame.

In aggiunta a tale studio di sensitività, è possibile considerare il peso di altri due parametri sulla concentrazione (e di conseguenza sulla produttività) a stazionario e in generale la loro influenza sul modello di Cornet: il coefficiente di assorbimento (E_a) e quello di *back scattering* (bE_s). A questo proposito sono state affrontate due differenti analisi, ricorrendo in entrambi i casi alla generazione di dati con un opportuno programma Matlab[®], in cui è implementato il modello di Cornet.

Nel primo studio sono stati identificati, al variare di E_a e bE_s , i valori di μ_{eff} corrispondenti alle seguenti condizioni:

- $\mu_e = 0$;
- $I = \text{costante} = 150 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$;
- $c_x^* = 0$.

Per quanto riguarda Ea , la variazione dello stesso parametro, all'interno del *range* [96; 180] m^2/kg , ha fornito i risultati riportati in Figura 2.10.

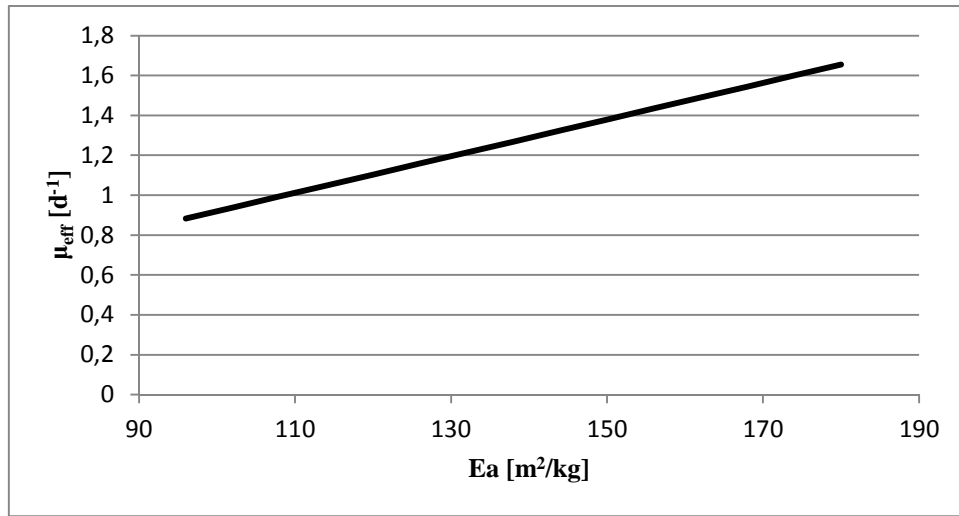


Figura 2.10. μ_{eff} al variare di Ea nelle condizioni: $I=150 \mu E/m^2 s$, $c_x^* = 0$, $\mu_e=0$.

Si noti l'andamento pressoché lineare dei dati, ben approssimato dal seguente *fitting*:

$$\mu_{eff}[d^{-1}] = 0,0092(Ea[m^2/kg]) + 5,786 \cdot 10^{-5} \quad R^2=1 \quad (2.39)$$

Procedura analoga è stata applicata per il parametro bEs , il quale è stato variato nel *range* [20; 100] m^2/kg ; come atteso, la dipendenza di μ_{eff} da bEs , alle condizioni oggetto di studio ($c_x^* = 0$), è inesistente (vedi equazioni 2.28, 2.29, 2.30 e 2.31). Si riporta in Figura 2.11 la rappresentazione grafica di quanto appena enunciato.

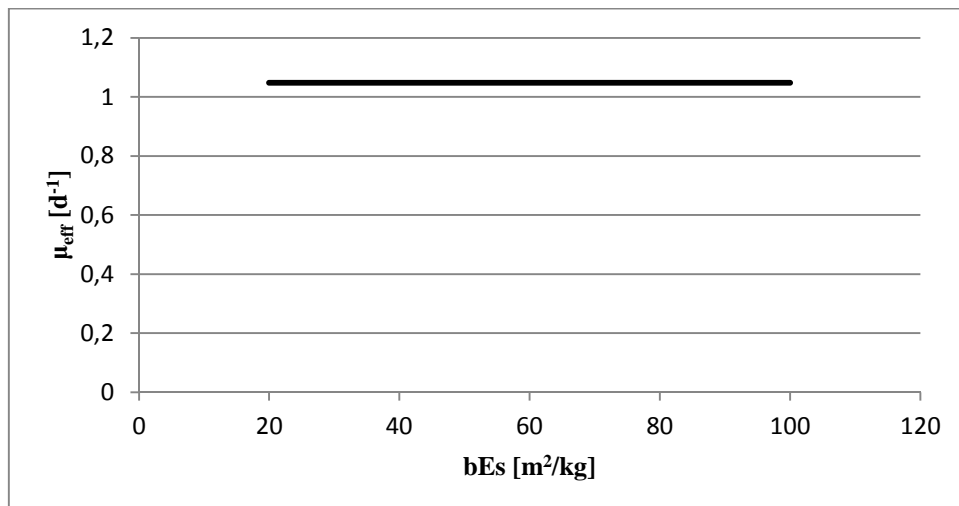


Figura 2.11. μ_{eff} al variare di bEs nelle condizioni: $I=150 \mu E/m^2 s$, $c_x^* = 0$, $\mu_e=0$.

In tal caso il *fitting* risulta soddisfatto dalla retta orizzontale:

$$\mu_{eff}[d^{-1}] = 1,0482 \quad R^2=1 \quad (2.40)$$

In definitiva, tale analisi non si può ritenere sufficiente per valutare in modo esaustivo l'influenza di Ea e bEs sul modello, in quanto si riferisce ad una condizione limite ($c_x^* = 0$) che non trova applicazioni pratiche. Pertanto, è emersa la necessità di intraprendere il secondo studio precedentemente citato.

A tal proposito, è stata adottata una procedura analoga a quella descritta in precedenza per valutare la sensitività di P e c_x^* a μ_e . In particolare, mediante programma Matlab[®], sono state generate, in condizioni di $I = 150 \mu E/m^2s$ e μ_e pari a zero⁵, diverse curve di $\mu_{eff}(c_x)$ al variare di Ea e bEs . L'intersezione di tali curve con la retta orizzontale $\mu_{eff} = 1/\tau$ ha consentito di individuare il valore di concentrazione raggiunto a stazionario nei diversi casi presi in considerazione.

Per quanto concerne Ea , si è analizzata la sensitività sia di c_x^* , sia di P , al variare del parametro stesso (mantenendo bEs costante e pari al valore riscontrato, con una certa approssimazione, da esperimenti precedenti di $40 m^2/kg$); il *range* d'indagine corrisponde all'intervallo $Ea = [96; 300] m^2/kg$. In Figura 2.12 sono riportati in forma grafica i risultati dello studio relativo alle concentrazioni a stazionario.

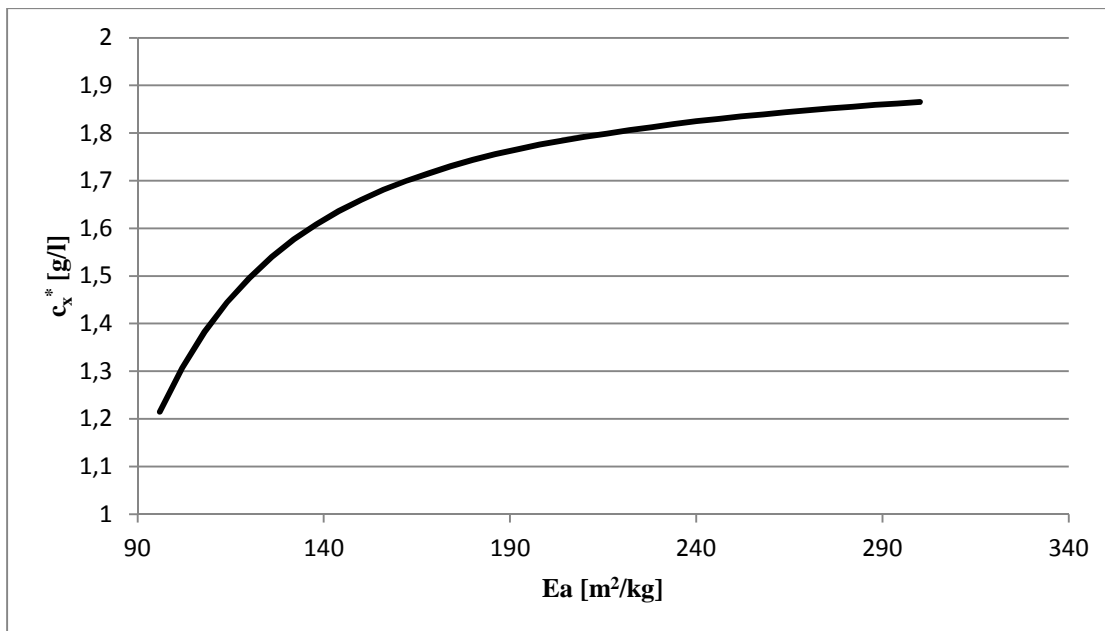


Figura 2.12. Andamento di c_x^* in funzione di Ea , generato mediante l'applicazione della procedura di Cornet.

⁵ La condizione $\mu_e = 0$ risulta a rigore poco pratica, poiché non è ammissibile nell'esercizio di un PBR l'assenza del mantenimento (se non durante la fase esponenziale in un reattore batch). Tuttavia, dovendo effettuare uno studio di sensitività di c_x^* ad Ea e bEs , è indifferente il valore di μ_e al quale l'analisi è svolta.

Si osserva in particolare un trend monotono crescente, con progressiva diminuzione della derivata prima.

Il *fitting* ottimale è risultato una polinomiale di quinto grado, avente la seguente forma analitica:

$$c_x^* \left[\frac{g}{l} \right] = 8,782 \cdot 10^{-12} \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right)^5 - 9,974 \cdot 10^{-9} \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right)^4 + 4,519 \cdot 10^{-6} \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right)^3 - 0,001 \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right)^2 + 0,120 \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right) - 4,010 \quad R^2=0,9999 \quad (2.41)$$

Per la valutazione della sensitività al coefficiente di assorbimento della concentrazione a stazionario è sufficiente derivare la predetta equazione di *fitting* rispetto a Ea , ottenendo:

$$\frac{dc_x^*}{dEa} \left[\frac{\left(\frac{g}{l} \right)}{\left(\frac{m^2}{kg} \right)} \right] = 4,391 \cdot 10^{-11} \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right)^4 - 3,990 \cdot 10^{-8} \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right)^3 + 1,356 \cdot 10^{-5} \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right)^2 - 0,002 \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right) + 0,120 \quad (2.42)$$

In Figura 2.13 si riporta l'andamento di tale derivata prima.

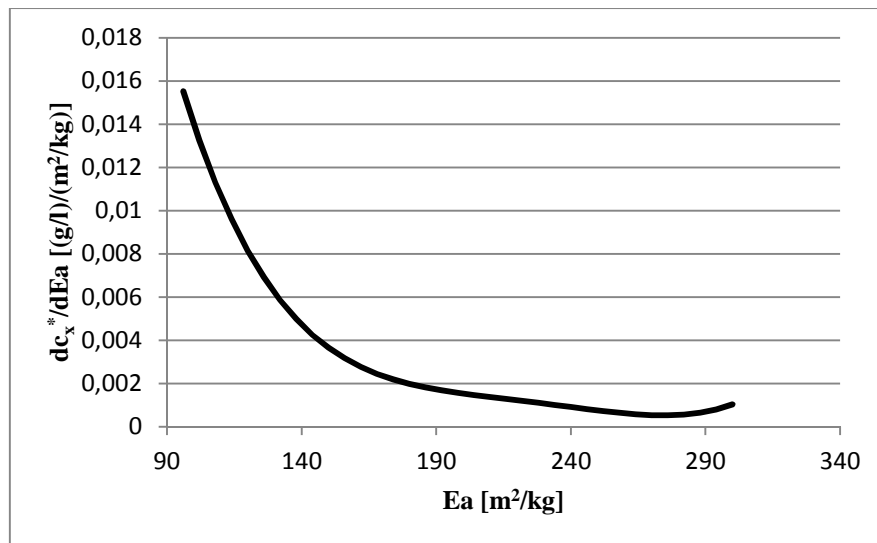


Figura 2.13. Andamento della derivata prima di c_x^* rispetto ad Ea .

Dall'analisi di Figura 2.13, si può osservare l'andamento decrescente della derivata prima, al quale corrisponde pertanto una progressiva diminuzione di sensitività di c_x^* al parametro. Tale trend tuttavia sembra invertirsi nella parte finale del grafico: in realtà questa anomalia è imputabile esclusivamente agli inevitabili errori di correlazione della funzione di partenza. Pertanto, l'andamento monotono decrescente della derivata è confermato e ciò consente di

trarre una conclusione importante: il modello, a valori sufficientemente elevati di Ea , è poco sensibile a variazioni dello stesso parametro.

Ragionamenti analoghi si possono estendere allo studio di sensitività ad Ea della produttività giornaliera di biomassa a stazionario, poiché risulta semplicemente pari alla concentrazione a stazionario moltiplicata per un fattore costante ($1/\tau$). In Figura 2.14 si riporta l'andamento riscontrato di P in funzione di Ea .

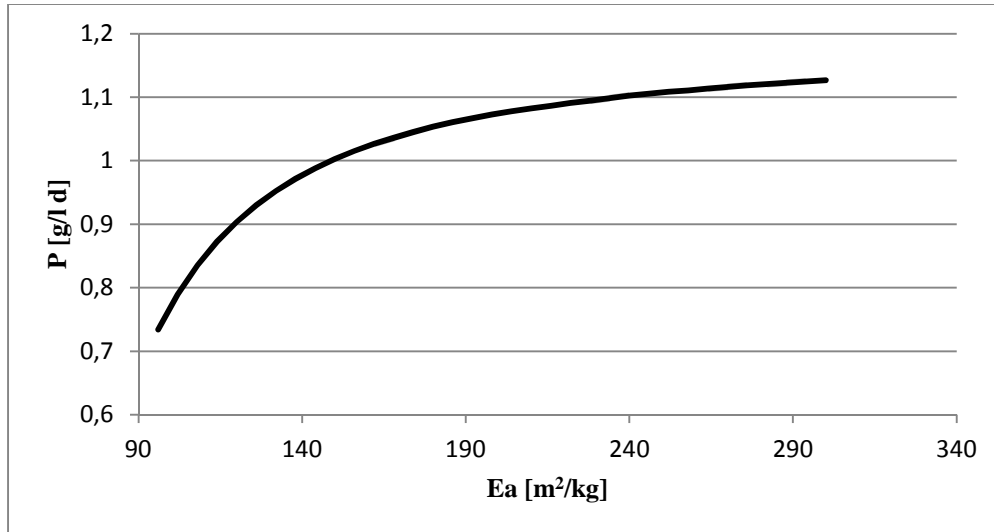


Figura 2.14. Andamento di P in funzione di Ea , generato mediante l'applicazione della procedura di Cornet.

Il *fitting* ottimale è, anche in questo caso, risultato una polinomiale di quinto grado, avente la seguente forma analitica:

$$P \left[\frac{g}{l d} \right] = 5,305 \cdot 10^{-12} \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right)^5 - 6,024 \cdot 10^{-9} \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right)^4 + 2,730 \cdot 10^{-6} \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right)^3 - 6,214 \cdot 10^{-4} \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right)^2 + 0,072 \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right) - 2,422 \quad R^2=0,9999 \quad (2.43)$$

Per la valutazione della sensitività al coefficiente di assorbimento della produttività a stazionario è sufficiente derivare la predetta equazione di *fitting* rispetto a Ea , ottenendo:

$$\frac{dP}{dEa} \left[\frac{\left(\frac{g}{l d} \right)}{\left(\frac{m^2}{kg} \right)} \right] = 2,652 \cdot 10^{-11} \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right)^4 - 2,410 \cdot 10^{-8} \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right)^3 + 8,190 \cdot 10^{-6} \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right)^2 + -1,243 \cdot 10^{-3} \left(Ea \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right) + 0,072 \quad (2.44)$$

In Figura 2.15 si riporta l'andamento di tale derivata prima.

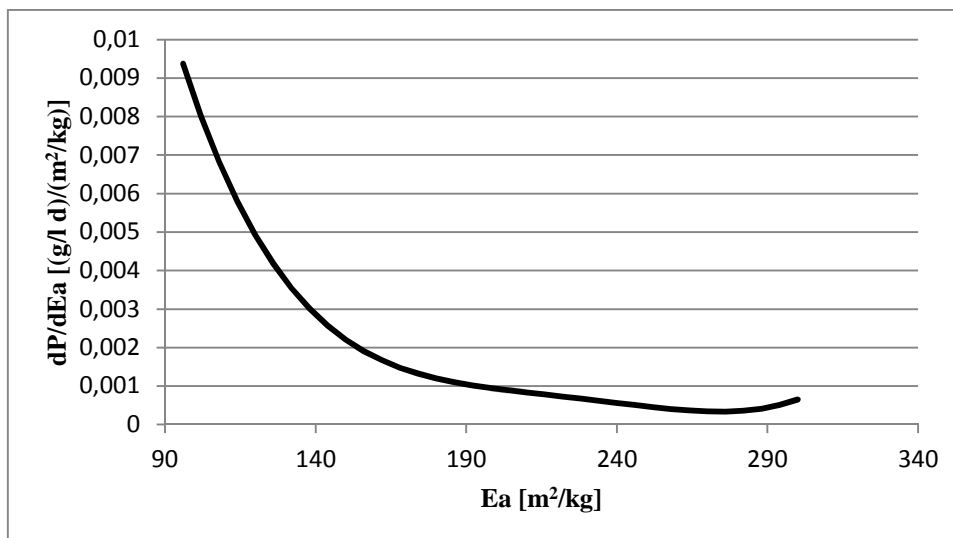


Figura 2.15. Andamento della derivata prima di P rispetto ad Ea.

Per i commenti si rimanda a quanto osservato in precedenza per la concentrazione a stazionario.

L'approccio appena presentato è stato applicato, come affermato in precedenza, anche a bEs. Si è infatti analizzata la sensitività sia di c_x^* , sia di P, al variare del parametro stesso (mantenendo Ea costante e pari a $114 \text{ m}^2/\text{kg}$, valore riscontrato con una certa approssimazione da precedenti esperimenti); il *range* d'indagine corrisponde all'intervallo $bEs = [0; 80] \text{ m}^2/\text{kg}$. In Figura 2.16 sono riportati in forma grafica i risultati dello studio relativo alle concentrazioni a stazionario.

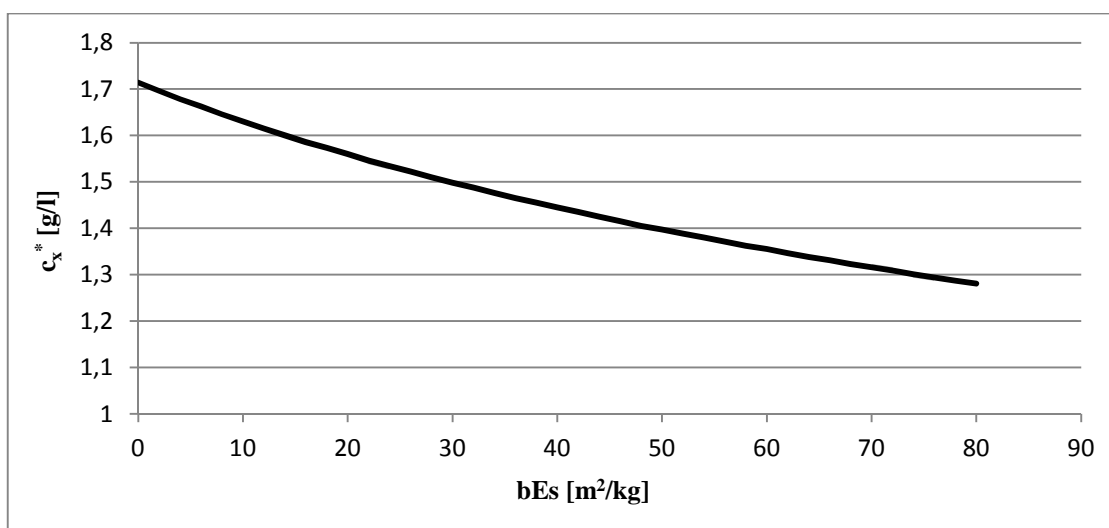


Figura 2.16. Andamento di c_x^* in funzione di bEs, generato mediante l'applicazione della procedura di Cornet.

In questo caso, il trend risulta monotono decrescente; la stessa derivata prima, inoltre tende a diminuire (in modulo) all'aumentare di bEs.

Il *fitting* ottimale è risultato una polinomiale di secondo grado, avente la seguente forma analitica:

$$c_x^*[g/l] = 3,248 \cdot 10^{-5} \left(bEs \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right)^2 - 0,008 \left(bEs \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right) + 1,707 \quad R^2=0,9996 \quad (2.45)$$

Per la valutazione della sensitività al coefficiente di *back scattering* della concentrazione a stazionario è sufficiente derivare la predetta equazione di *fitting* rispetto a bEs, ottenendo:

$$\frac{dc_x^*}{dEa} \left[\frac{\left(\frac{g}{l} \right)}{\left(\frac{m^2}{kg} \right)} \right] = 6,496 \cdot 10^{-5} \left(bEs \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right) - 0,008 \quad (2.46)$$

In Figura 2.17 si riporta l'andamento di tale derivata prima.

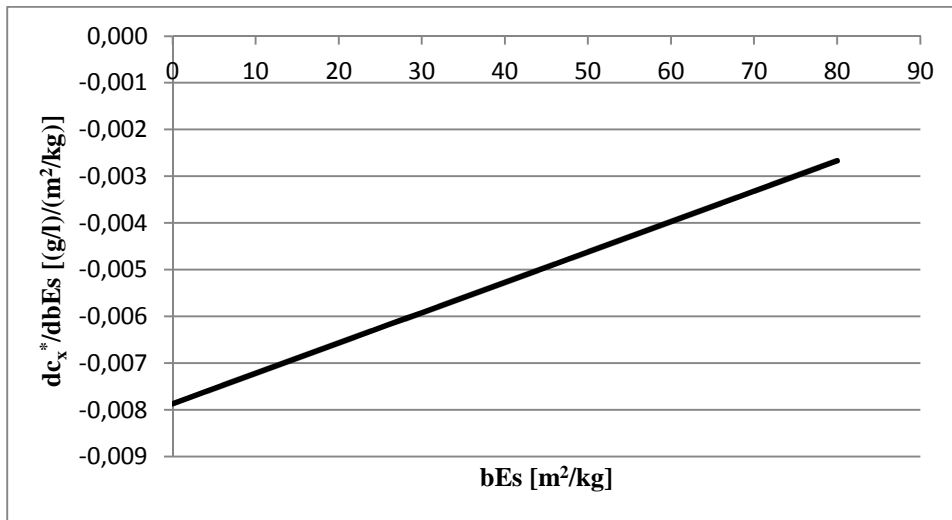


Figura 2.17. Andamento della derivata prima di c_x^* rispetto a bEs.

Dall'analisi di Figura 2.17, si può osservare, come per Ea, l'andamento decrescente (in modulo), della derivata prima, anche se meno improvviso rispetto al caso precedente. In ogni caso, a ciò corrisponde una progressiva diminuzione di sensitività di c_x^* al coefficiente di *back scattering*. Il modello, a valori sufficientemente elevati di bEs, è pertanto poco sensibile a variazioni dello stesso parametro. In questo caso, inoltre, si riscontra che già a valori prossimi all'estremo inferiore del *range* di bEs indagato, il peso dello stesso parametro sulla concentrazione risulta limitato.

Ragionamenti analoghi si possono estendere allo studio di sensitività a bEs della produttività giornaliera di biomassa a stazionario, poiché risulta semplicemente pari alla concentrazione a stazionario moltiplicata per un fattore costante ($1/\tau$). In Figura 2.18 si riporta l'andamento riscontrato di P in funzione di bEs.

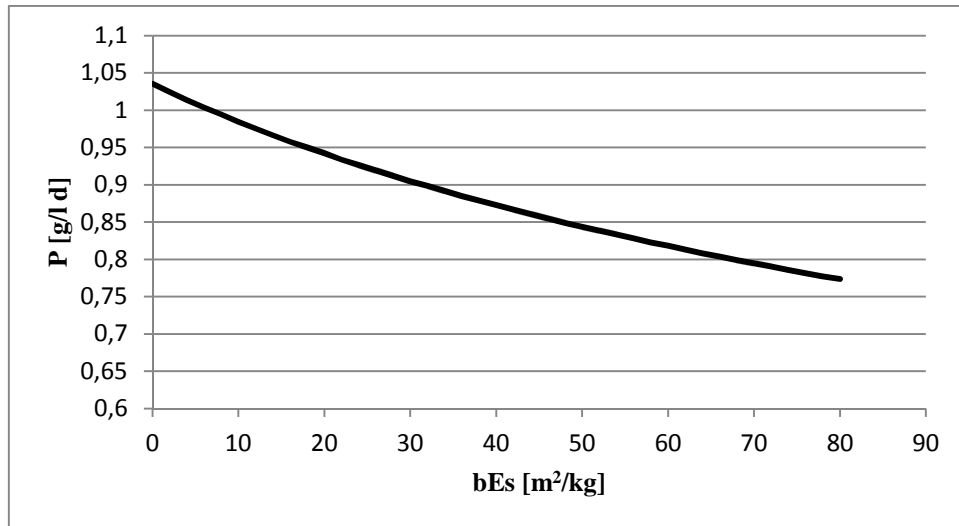


Figura 2.18. Andamento di P in funzione di bEs , generato mediante l'applicazione della procedura di Cornet.

Il *fitting* ottimale è, anche in questo caso, risultato una polinomiale di secondo grado, avente la seguente forma analitica:

$$P \left[\frac{g}{l d} \right] = 1,962 \cdot 10^{-5} \left(bEs \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right)^2 - 0,005 \left(bEs \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right) + 1,031 \quad R^2=0,9996 \quad (2.47)$$

Per la valutazione della sensitività al coefficiente di *back scattering* della produttività stazionaria è sufficiente derivare la predetta equazione di *fitting* rispetto a bEs , ottenendo:

$$\frac{dP}{dbEs} \left[\frac{\left(\frac{g}{l d} \right)}{\left(\frac{m^2}{kg} \right)} \right] = 3,924 \cdot 10^{-5} \left(bEs \left[\frac{m^2}{kg} \right] \right) - 0,005 \quad (2.48)$$

In Figura 2.19 si riporta l'andamento di tale derivata prima.

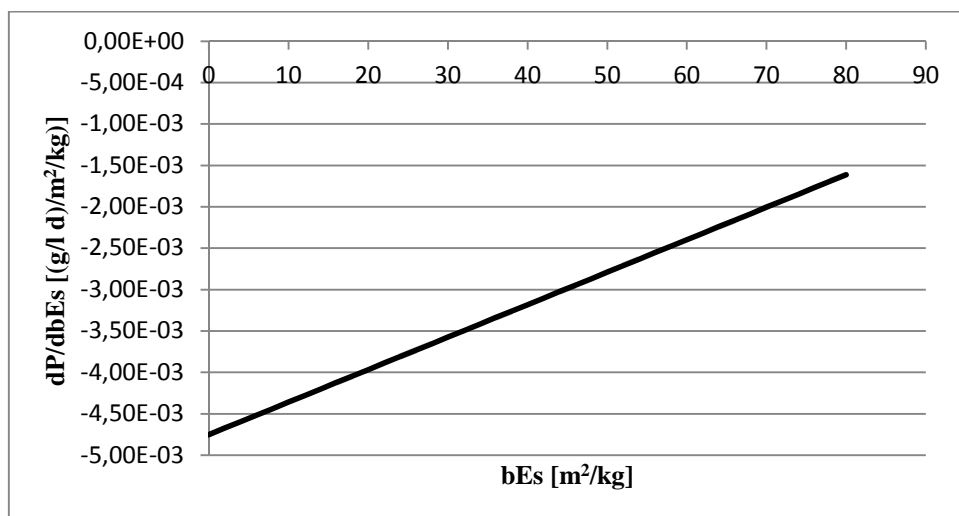


Figura 2.19. Andamento della derivata prima di P rispetto a bEs .

Per i commenti si rimanda a quanto osservato in precedenza per la concentrazione a stazionario (Figura 2.17).

In definitiva, dal presente studio di sensitività emerge come l'influenza della costante di mantenimento sulla concentrazione a stazionario (e quindi sulla produttività) risulti largamente superiore al peso dei coefficienti di assorbimento e *back scattering* sulla stessa c_x^* . È pertanto μ_e il parametro su cui agire al fine di rendere il modello di Cornet idoneo alla correlazione ottimale dei dati sperimentali.

2.2.2 P vs τ : confronto modello di Cornet-dati sperimentali

Dalle conclusioni maturate in precedenza è emersa la necessità di studiare ulteriori aspetti riguardanti la costante di mantenimento.

Uno di questi, ad esempio, deriva dall'osservazione della Figura 2.7 (della quale si riporta in Figura 2.20 un particolare). Nello specifico, per gli ultimi due valori di μ_e dell'intervallo considerato, si riscontrano condizioni di *wash-out*.

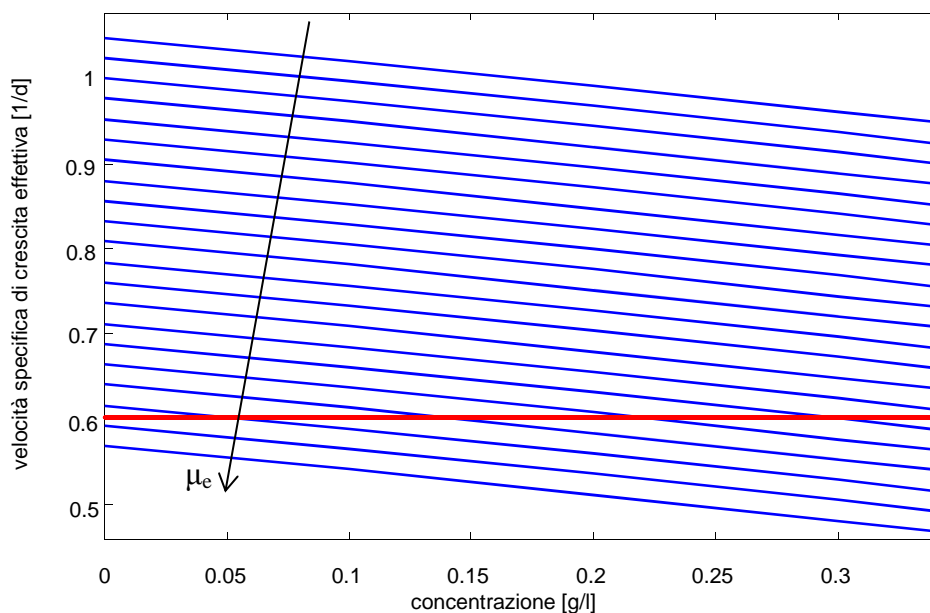


Figura 2.20. Particolare dell'andamento di $\mu_{eff}(c_x)$ ottenuto a diversi valori di μ_e (da 0 a $0,48 d^{-1}$, con passo di $0,024 d^{-1}$) e con intensità luminosa incidente sul reattore pari a $150 \mu E/m^2 s$. Nelle prime due curve dal basso si rilevano condizioni di *wash-out*.

A questo proposito risulta opportuno identificare la costante di mantenimento minima alla quale si rileva tale problema in funzione dell'intensità luminosa incidente. In Figura 2.21 si riporta quanto risultato da tale analisi.

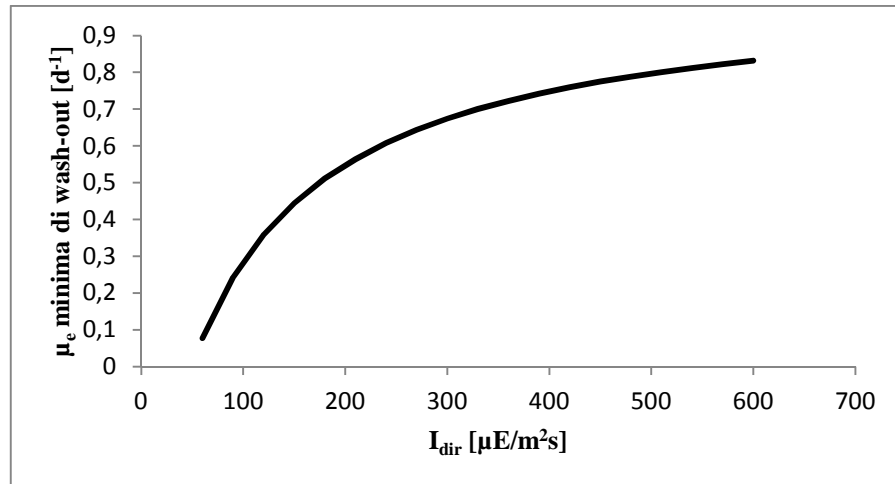


Figura 2.21. Andamento della costante di mantenimento minima di wash-out in funzione dell'intensità luminosa, generato mediante l'applicazione della procedura di Cornet.

È bene precisare che l'intensità luminosa che compare in ascissa del grafico corrisponde alla I_{dir} "generata" dalla lampada, non ancora ridotta dell'11% (legato all'assorbimento del *layer* in PC); in particolare, il *range* di valori indagato per il *fitting* è [60; 600] $\mu E/m^2s$. Si può notare un profilo monotono crescente, con derivata decrescente all'aumentare di I_{dir} . Il *fitting* ottimale dei dati generati con Matlab[®] è associato alla seguente funzione:

$$\mu_{e,min,wo} \left[\frac{1}{d} \right] = 7 \cdot 10^{-14} \left(I_{dir} \left[\frac{\mu E}{m^2s} \right] \right)^5 - 1 \cdot 10^{-10} \left(I_{dir} \left[\frac{\mu E}{m^2s} \right] \right)^4 + 1 \cdot 10^{-70} \left(I_{dir} \left[\frac{\mu E}{m^2s} \right] \right)^3 + -5 \cdot 10^{-5} \left(I_{dir} \left[\frac{\mu E}{m^2s} \right] \right)^2 + 0,0104 \left(I_{dir} \left[\frac{\mu E}{m^2s} \right] \right) - 0,4024 \quad R^2 = 0,9999 \quad (2.49)$$

Infine si riporta in Figura 2.22 l'andamento della produttività di biomassa a stazionario (P) in funzione del tempo di residenza in condizioni di intensità costante (e pari a 150 $\mu E/m^2s$) al variare di μ_e (da 0 a 0,24 d^{-1} con passo di 0,048 d^{-1})⁶.

⁶ Rispetto all'analisi precedente (vedi Figura 2.7) si è dimezzato il campo d'indagine di μ_e . Il nuovo limite superiore del *range* (0,24 d^{-1}) è sufficiente a comprendere i valori di μ_e normalmente riscontrabili sperimentalmente (in precedenza, la maggiore ampiezza dell'intervallo serviva ad evidenziare aspetti meramente teorici). Inoltre è raddoppiata la distanza tra valori consecutivi della costante di mantenimento, al fine di distinguere maggiormente le curve tracciate.

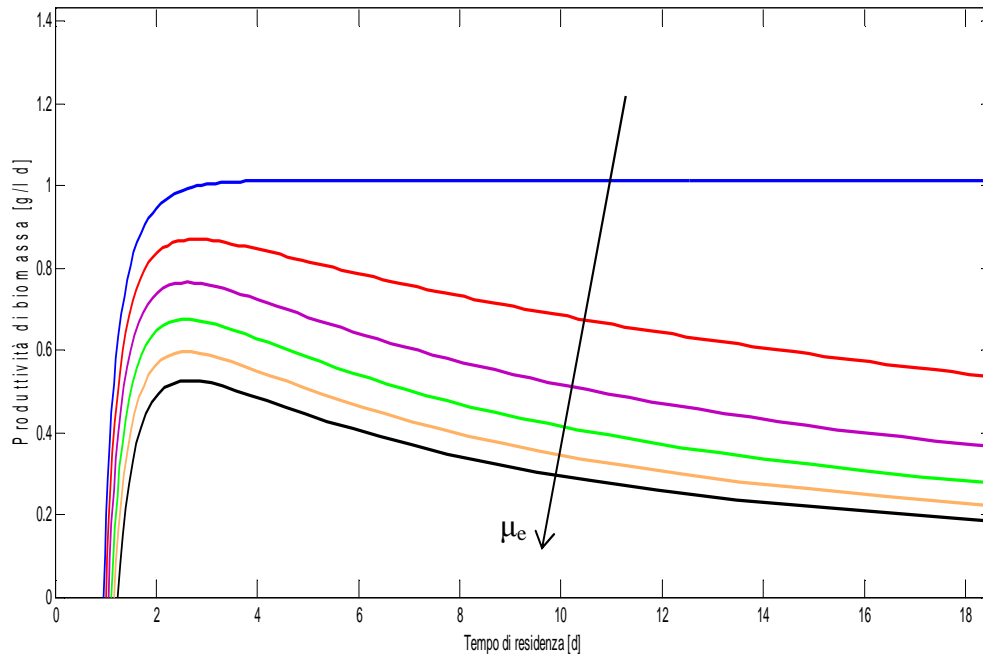


Figura 2.22. Produttività di biomassa a stazionario in funzione del tempo di residenza ($I=150 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$ e μ_e variabile da 0 a $0,24 \text{ d}^{-1}$ con passo di $0,048 \text{ d}^{-1}$).

Si può notare la presenza di un massimo di produttività in ciascuna curva parametrica in μ_e , centrato su valori di tempo di residenza rientranti nel range [2,52; 2,90] d. Caso limite è la condizione a $\mu_e=0$, dove non si riscontra alcun massimo nel profilo, bensì un andamento monotono crescente con asintoto orizzontale. La condizione di *wash-out* si osserva infine a tempi di residenza variabili da 0,95 a 1,23 d (crescenti all'aumentare di μ_e).

Disponendo inoltre di dati sperimentali (τ ; P) relativi ad un PBR operante con *S. obliquus* a $I = 150 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$, è possibile eseguire un confronto degli stessi con gli andamenti simulati appena esposti. In particolare si riportano in Tabella 2.4 le condizioni rilevate sperimentalmente (Facca, 2013).

Tabella 2.4. Produttività di biomassa rilevata sperimentalmente (Facca, 2013) a diversi tempi di residenza relativa a PBR operante con *S. obliquus* a $I=\text{costante}=150\mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$.

Tempo di residenza [d]	Produttività di biomassa [g/l·d]
1,66	1,38
2,33	1,56
3	1,28

Per evidenziare maggiormente le peculiarità dell'andamento sperimentale, si rappresenta in Figura 2.23 la collocazione dei punti di Tabella 2.4 nel piano (τ ; P), con la relativa curva di fitting.

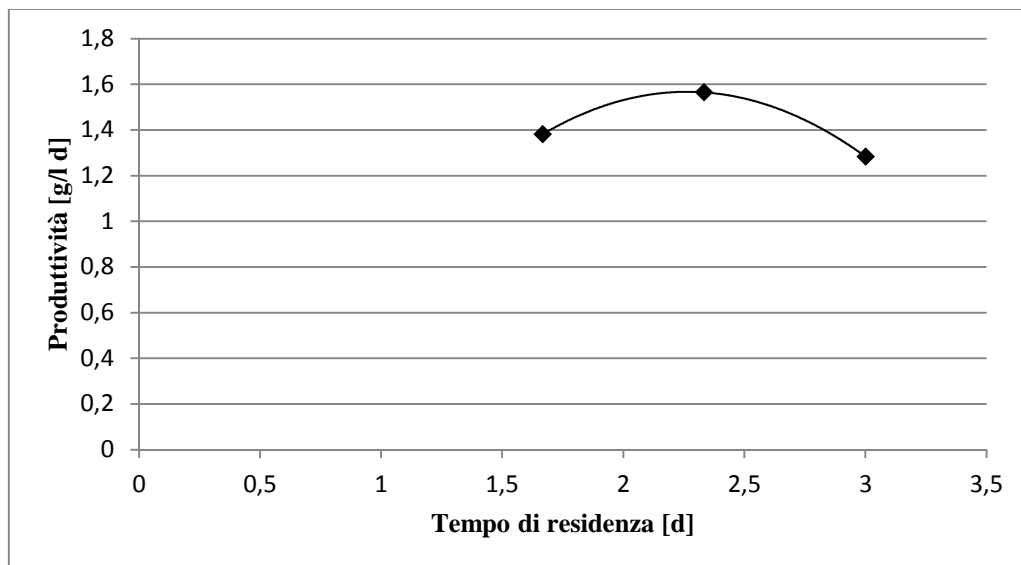


Figura 2.23. Andamento sperimentale τ vs P relativa a *S. obliquus* ($I=150 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$) con relativa curva di fitting (Facca, 2013).

Prima di affrontare il confronto tra tali dati sperimentali e i risultati delle simulazioni, è bene fare presente che, nel caso di un PBR operante a $150 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$ con *S. obliquus*, non si dispone di un valore preciso della costante di mantenimento. Sarebbe pertanto consigliabile una campagna sperimentale volta alla misura di μ_e . In ogni caso la letteratura suggerisce diversi valori della stessa costante, collocati tutti all'interno dell'intervallo indagato (da 0 a $0,24 \text{ d}^{-1}$ con passo di $0,024 \text{ d}^{-1}$); si cita come esempio il dato di Herman e Luuc (Herman e Luuc, 1980), pari a $0,192 \text{ d}^{-1}$. Pertanto nel confronto con i risultati delle simulazioni, non si fa riferimento ad una particolare curva di produttività, ma in generale a tutti gli andamenti riportati in Figura 2.22 (ad eccezione del caso limite $\mu_e=0$). Si è comunque osservato che per tutte le curve indagate, i massimi di produttività e le condizioni di *wash-out* sono all'interno di intervalli relativamente ristretti.

Ciò che indubbiamente differenzia le curve di Figura 2.22 non è tanto il trend, quanto il valore delle produttività (a pari τ). Tale aspetto, nell'ottica del confronto con i dati sperimentali, è per il momento secondario rispetto alle due caratteristiche precedentemente esposte, poiché in questa sede è di prioritaria importanza identificare le condizioni ottimali di lavoro e quelle di *wash-out*, piuttosto che il valore della produttività.

Dal profilo sperimentale, si osserva la presenza (attesa) di un massimo di produttività, centrato su un valore di tempo di residenza prossimo a quanto è risultato dalle simulazioni.

Inoltre, un'estrapolazione dei dati di Figura 2.23 (in generale sconsigliata, ma necessaria in questo caso per un confronto) suggerisce lo stabilirsi delle condizioni di *wash-out* ad un τ prossimo a 1 d, come effettivamente predice il modello di Cornet.

Si osserva però una produttività sperimentale sensibilmente maggiore rispetto a quanto suggerito dalle simulazioni. Infatti la produttività massima è pari a 1,56 g/l·d, mentre il modello prevede valori fra 0,52 e 0,93 g/l·d.

La sottostima della produttività da parte del modello di Cornet sembra suggerire la presenza di un problema nella struttura intrinseca del modello stesso. Quest'ultimo, valido per condizioni di luce limitante, presenta effettivamente nella componente diretta dell'equazione cinetica il parametro K sia al numeratore che al denominatore, a differenza del modello di Molina Grima (basato sull'equazione di Monod), dove K compare solamente al denominatore. D'altro canto, questa differenza riscontrata fra i due modelli presenta un fondamento teorico. Negli studi portati avanti dallo stesso Cornet e da Dussap (Cornet e Dussap, 2009), si illustra infatti la derivazione del modello cinetico riportato in equazione (2.31). L'espressione di partenza è:

$$\mu_{eff}(z) = \rho(z)\phi EaI_{dir}(z) - \mu_e \quad (2.50)$$

In essa compare il parametro ρ , la resa energetica, che rappresenta la parte dissipativa dell'energia dei fotoni assorbita dall'antenna. Questo valore è definito localmente e decresce all'aumentare dell'irradianza (locale). Cornet, basandosi su un'analisi approssimata della teoria quantistica dei meccanismi di trasferimento di eccitazioni all'antenna, ottenne la seguente espressione per $\rho(z)$:

$$\rho(z) \cong \rho_m \frac{1}{1 + \frac{I(z)}{K}} = \rho_m \frac{K}{K + I(z)} \quad (2.51)$$

dove ρ_m , già definito nell'equazione (2.31), rappresenta il massimo valore della resa, ottenuto quando il sistema opera nelle condizioni ottimali dal punto di vista termodinamico (in cui l'irradianza diventa trascurabile rispetto alla costante di saturazione K). L'equazione (2.51) è un modello volto a rappresentare il valore teorico di $\rho(z)$ e, come tale, soffre di un certo grado di approssimazione. Tuttavia anche questo modello permette di riprodurre con buona accuratezza l'andamento iperbolico P/I , alla pari dell'approccio di Monod.

In tal modo si esclude un errore del modello dovuto alla presenza di K al numeratore.

Per un'ulteriore conferma della validità strutturale del modello di Cornet, si è eseguita la seguente analisi: partendo dall'equazione cinetica (2.31), sono stati sostituiti con μ_{max} i parametri presenti al numeratore della componente diretta della velocità specifica di crescita. In questo modo l'espressione cinetica si riconduce a quella di Molina Grima (equazione 2.20); in tal caso, tuttavia, l'intensità luminosa presente nell'espressione non è più quella media,

bensì quella puntuale lungo lo spessore del reattore, calcolata con la procedura suggerita da Cornet e non con la legge di Lambert-Beer. Il valore di μ_{\max} deriva da prove eseguite in un reattore batch operante in condizioni diluite; in particolare risulta pari alla pendenza (circa costante) della curva c_x vs t nella fase esponenziale, con $I=150 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$. La misura sperimentale ha fornito $\mu_{\max} = 0,863 \text{ d}^{-1}$ (Enzo, 2012). In Figura 2.24 si riporta l'andamento della produttività in funzione di τ , simulato con il nuovo modello, in condizioni di $\mu_e = 0$. Quest'ultima scelta deriva dal fatto che alla presente condizione limite è associata la massima produttività ad ogni tempo di residenza.

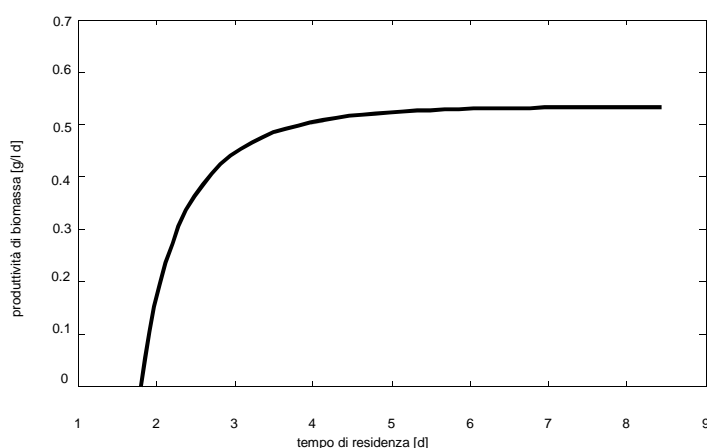


Figura 2.24. Produttività vs tempo di residenza simulata con il modello di Cornet modificato ($I=150 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$ e $\mu_e=0$).

Si può notare come la modifica proposta al modello di Cornet non risolve il problema di sottostima della produttività, bensì lo accentui. Infatti, a $\mu_e=0$, la Figura 2.22 restituiva una produttività asintotica di circa 1 g/l d, quasi doppia rispetto ad ora. Si ribadisce pertanto che il problema della sottostima della produttività non è insito nella struttura del modello di Cornet. Un altro fattore che potrebbe causare l'errore nel calcolo della produttività è quello riferibile ad un possibile errore sperimentale nella valutazione dell'intensità luminosa che incide sul PBR. In particolare, un'impostazione delle condizioni di illuminazione della lampada che vadano a tradursi in un'irradianza superiore a quella prevista, potrebbe portare ad una maggiore produttività. Per chiarire questo aspetto, si è condotto uno studio di sensitività all'intensità luminosa della produttività massima raggiungibile (P_{\max}), assumendo un valore della costante di mantenimento standard di $0,1 \text{ d}^{-1}$. In Figura 2.25 si riporta l'andamento generato con Matlab[®] di $P_{\max}(I)$, nell'intervallo di I fra 30 e $1000 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$.

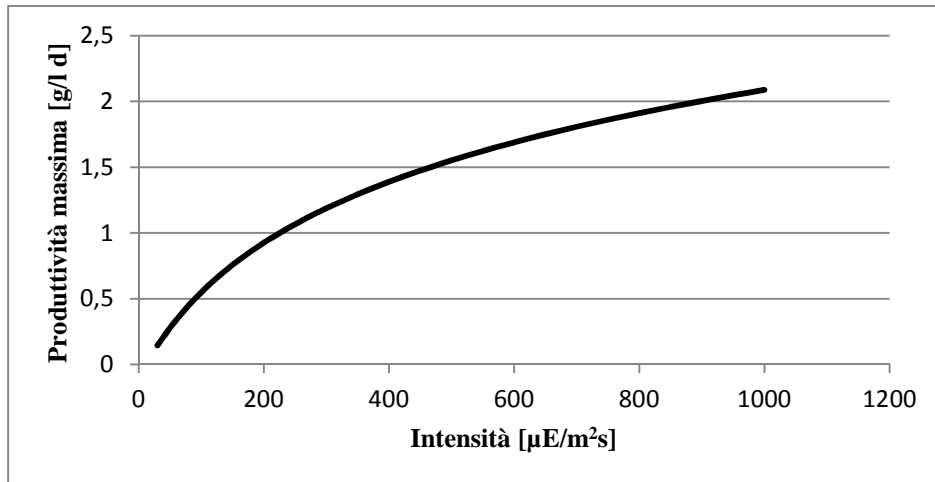


Figura 2.25. Andamento della produttività massima ($a \mu e= 0,1 d^{-1}$) in funzione dell'intensità luminosa, generato mediante l'applicazione della procedura di Cornet.

Il *fitting* ottimale dei dati generati con Matlab[®] è associato alla seguente funzione:

$$P_{max} \left[\frac{g}{l d} \right] = -4,200 \cdot 10^{-12} \left(I \left[\frac{\mu E}{m^2 s} \right] \right)^4 + 1,112 \cdot 10^{-8} \left(I \left[\frac{\mu E}{m^2 s} \right] \right)^3 + \\ -1,150 \cdot 10^{-5} \left(I \left[\frac{\mu E}{m^2 s} \right] \right)^2 + 0,007 \left(I \left[\frac{\mu E}{m^2 s} \right] \right) - 0,020 \quad R^2=0,9998 \quad (2.52)$$

Per la valutazione della sensitività ad I della produttività stazionaria massima è sufficiente derivare la predetta equazione di *fitting* rispetto all'intensità luminosa, ottenendo:

$$\frac{dP_{max}}{dI} \left[\frac{\frac{g}{l d}}{\frac{\mu E}{m^2 s}} \right] = -1,680 \cdot 10^{-11} \left(I \left[\frac{\mu E}{m^2 s} \right] \right)^3 + 3,336 \cdot 10^{-8} \left(I \left[\frac{\mu E}{m^2 s} \right] \right)^2 + \\ -2,300 \cdot 10^{-5} \left(I \left[\frac{\mu E}{m^2 s} \right] \right)^2 + 0,007 \quad (2.53)$$

In Figura 2.26 si riporta l'andamento di tale derivata prima.

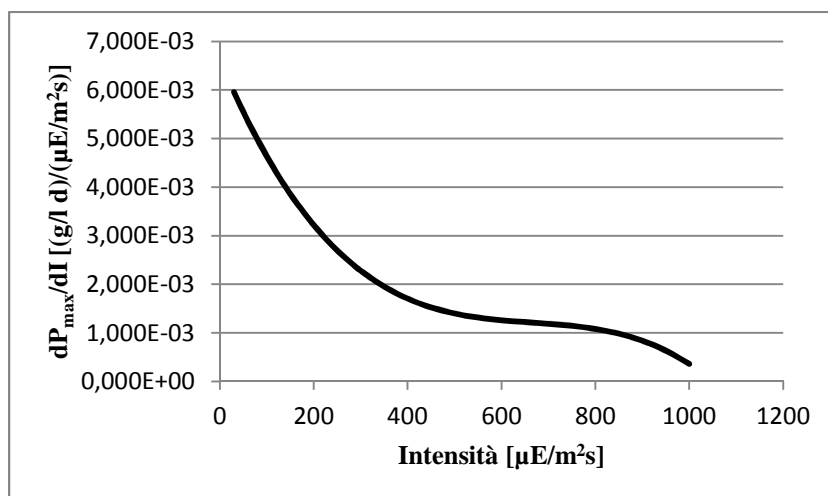


Figura 2.26. Andamento della derivata prima di P_{max} rispetto ad I .

Si noti l'andamento monotono decrescente della derivata, che in ogni caso si mantiene, nel *range* indagato, a valori estremamente bassi. Pertanto, si può assumere che solamente

rilevanti variazioni di intensità luminosa possono incidere concretamente sulla produttività. Nello specifico, si osserva che, alle condizioni precedentemente citate, sarebbe necessaria un'irradianza pari a $510 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$ per raggiungere il valore di P_{max} riscontrato sperimentalmente. Considerando nulla la costante di mantenimento, tale condizione si verificherebbe comunque ad un valore di I prossimo a $335 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$. Ciò porta ad escludere l'ipotesi di errore sperimentale relativo all'intensità luminosa; la sottostima della produttività da parte del modello di Cornet non è pertanto imputabile alle ipotesi fin qui analizzate e rimane in sostanza un problema aperto (si può prendere in considerazione un ulteriore *tuning* dei parametri).

In ogni caso, il trend ottenuto dalle simulazioni rappresentate in Figura 2.22, indipendentemente dalla μ_e selezionata, ben interpreta quanto rilevato sperimentalmente, sia per quanto riguarda il τ di massima produttività, che per il τ di *wash-out* (parametri che in questa fase interessano maggiormente).

In questo senso, il modello di Cornet, qui applicato a *S. obliquus*, presenta una maggiore accuratezza rispetto al modello di Molina Grima, applicato in precedenza a *C. protothecoides*.

Da ciò emerge la necessità di condurre un ultimo passo in questa analisi: applicare il modello di Cornet a *C. protothecoides*.

2.3 Applicazione del modello di Cornet a *Chlorella protothecoides*

Nell'applicare il modello di Cornet a *C. Protothecoides*, è necessaria una nuova stima dei parametri del modello stesso, poiché riferiti ad una diversa specie algale. In particolare, rispetto a *S. obliquus*, risultano differenti: ϕ , E_a , bE_s e K (la costante di mantenimento è stata già determinata).

Per quanto riguarda ϕ , esso rappresenta la quantità di biomassa prodotta per mole di fotoni catturati dalle cellule. La sua determinazione richiede la conoscenza della composizione elementare dell'alga, riportata in Tabella 2.5.

Tabella 2.5. Analisi elementare di *C. protothecoides* (Morandini, 2012).

Elemento	Frazione ponderale [%]
C	52,7
H	8,27
N	9,80
O	21,3
P	0,503

L'analisi elementare permette di scrivere la seguente stechiometria globale dell'alga:



Di conseguenza, il peso della biomassa per mole di carbonio è pari a $x_{\text{alga}} = 20,91 \text{ g/mol}_C$.

Dal momento che sono richieste 8 moli di fotoni, n_{pho} , per la formazione di una mole di carbonio, n_C , risulta che:

$$\phi = \frac{x_{\text{alga}} n_C}{n_{\text{pho}}} = 2,61 \cdot 10^{-9} \text{ kg}/\mu\text{E} \quad (2.55)$$

I parametri E_a e bE_s sono invece stati calcolati come K_a nel modello di Molina Grima: il reattore è stato fatto lavorare in condizioni batch per tre giorni. La concentrazione di biomassa nel reattore e l'intensità della radiazione in uscita dal sistema sono state determinate quotidianamente. Si è assunto che la distribuzione della luce sia riprodotta dal modello di Cornet (equazione 2.28). Da ciò, con l'ausilio del risolutore Excel[®], è stato possibile ricavare E_a e bE_s . I valori ottenuti sono pari a $146 \text{ m}^2/\text{kg}$ e $2,34 \text{ m}^2/\text{kg}$.

I dati sperimentali necessari per il calcolo di E_a e bE_s sono riassunti, assieme a quelli simulati, in Tabella 2.6.

Tabella 2.6. Concentrazioni giornaliere di biomassa (peso secco), intensità luminosa in uscita misurata, effettiva e simulata con $E_a=146 \text{ m}^2/\text{kg}$ e $bE_s=2,34 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Giorno	Concentrazione di biomassa (peso secco) [g/l]	Intensità radiazione in uscita misurata, $I_{\text{out,exp}}$ [$\mu\text{E} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]	Intensità radiazione in uscita effettiva misurata, $I_{\text{out,exp}}^*$ [$\mu\text{E} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]	Intensità radiazione in uscita effettiva simulata, $I_{\text{out,calc}}^*$ [$\mu\text{E} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]
1	0,09	69	77,528	75,789
2	0,21	55	61,798	61,174
3	0,83	18	20,225	20,224

In Figura 2.27 si riporta per completezza una rappresentazione grafica dei punti sperimentali ($c_{xu} ; I_{\text{out}}^*$) e della relativa curva di *fitting*, dalla quale si osserva un margine d'errore contenuto, rientrante nella soglia di accettabilità per il problema in analisi (errore relativo medio di *fitting* sui tre punti sperimentali pari all'1,22%).

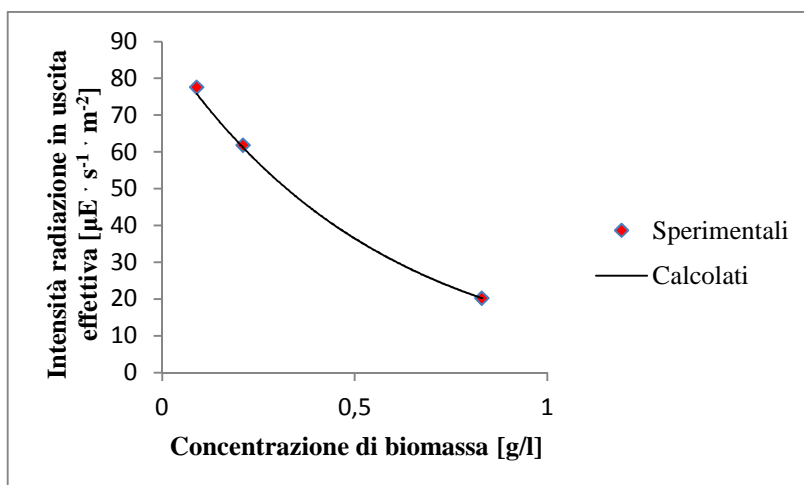


Figura 2.27. Confronto tra punti sperimentali e curva di fitting relativi all'andamento I_{ou}^* vs c_{xu} con $Ea=146 \text{ m}^2/\text{kg}$ e $bEs=2,34 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Infine, come già affermato in precedenza, non sono stati rilevati in letteratura valori della costante di saturazione relativi alla specie algale in esame. Avendo solamente a disposizione il valore sperimentale di K associato a *S. obliquus*, si assume questo dato ragionevolmente valido anche per *C. protothecoides*. Si raccomanda comunque una campagna sperimentale volta a determinare con precisione il valore della costante di saturazione propria di *C. protothecoides*.

Sulla base delle considerazioni appena presentate, è stato possibile simulare con un programma Matlab[®] l'andamento della produttività in funzione del tempo di residenza per *C. protothecoides*, applicando il modello di Cornet. Si tenga presente che, nel caso preso in esame, il PBR opera a $I = \text{costante} = 100 \mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$ e che la costante di mantenimento è nota e pari a $0,093 \text{ d}^{-1}$ (Morandini, 2012). In Figura 2.28 si riporta quanto risulta da tale simulazione.

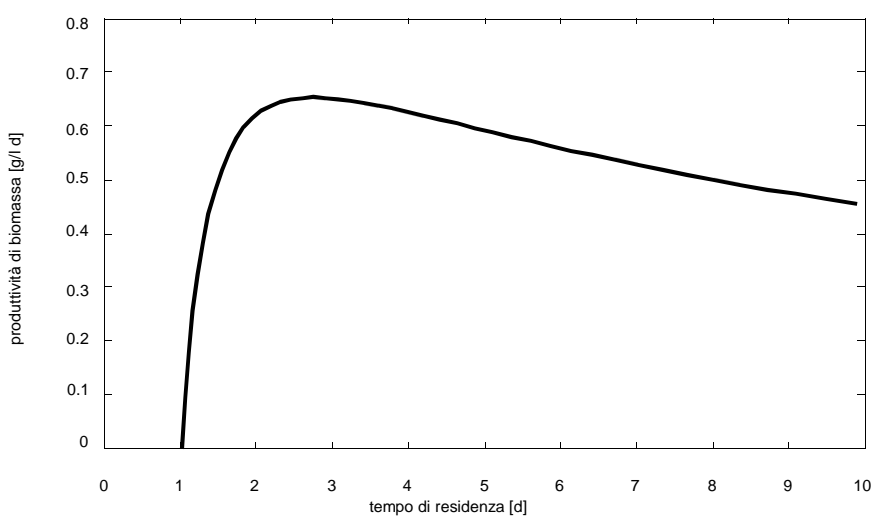


Figura 2.28. Produttività di biomassa in funzione del tempo di residenza ($I=100\mu\text{E}/\text{m}^2\text{s}$ e μ_e pari a $0,093 \text{ d}^{-1}$).

In Figura 2.29 si ripropone l'andamento sperimentale, utile al successivo confronto.

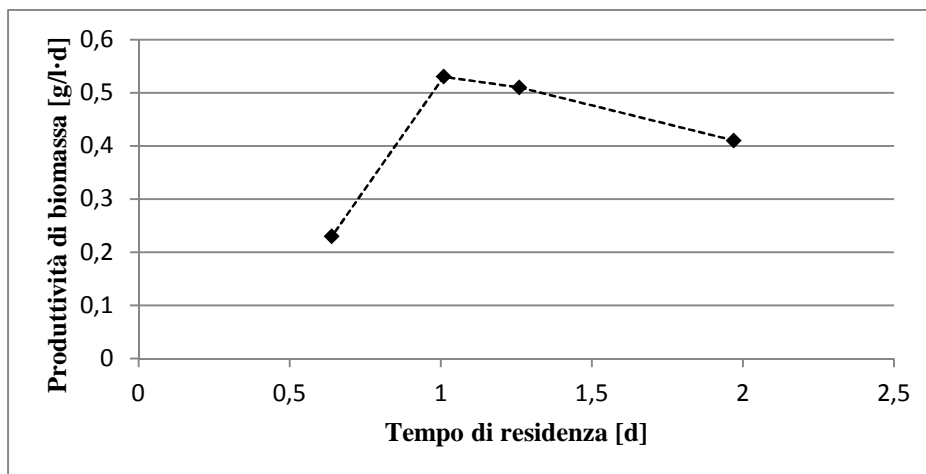


Figura 2.29. Produttività di biomassa sperimentale a diversi tempi di residenza relativa alle acque reflue di Padova (Morandini, 2012).

Dal confronto tra risultati della simulazione con modello di Cornet e i dati sperimentali, ricordando quanto risultava dalla precedente simulazione con modello di Molina Grima, si evincono i seguenti aspetti:

- La condizione di *wash-out*, sperimentalmente rilevata a $\tau \approx 0,5$ d, non è predetta con elevata precisione da entrambi i modelli. Tuttavia, l'applicazione del modello di Cornet, consente di portare la predizione ad un livello di accuratezza superiore rispetto a quanto garantisce il modello di Molina Grima. Il primo infatti prevede un $\tau_{\text{wash-out}}$ di circa 1 d, rispetto ai 2,44 d del secondo.
- Quanto affermato per la condizione di *wash-out*, vale anche per la predizione del tempo di residenza corrispondente alla massima produttività. Questo infatti risulta sperimentalmente pari a circa 1,01 d. Cornet prevede a questo proposito un τ_{opt} di circa 2,7 d, più vicino alla realtà rispetto ai 6,3 d del modello di Molina Grima.
- La predizione della produttività (aspetto secondario in tale sede, ma non per questo poco importante) con il modello di Cornet risulta più vicina a quanto constatato sperimentalmente rispetto alla simulazione con Molina Grima. Si consideri ad esempio la produttività massima, sperimentalmente pari a 0,53 g/l·d: il modello di Cornet la prevede pari a circa 0,65 g/l·d, mentre Molina Grima la sottostima notevolmente (0,27 g/l·d).

2.4 Considerazioni finali

Sulla base delle considerazioni svolte in questo Capitolo, è possibile tracciare delle conclusioni generali.

La prima osservazione è che il modello di Molina Grima è inadeguato a predire i dati sperimentali di produttività di biomassa in funzione del tempo di residenza, relativi a *C. protothecoides*, come si evince dalla Figura 2.30. Infatti non è possibile riprodurre né il tempo di residenza di *wash-out*, né quello di massima produttività. Questo risultato ha spinto a prendere in considerazione un modello cinetico alternativo.

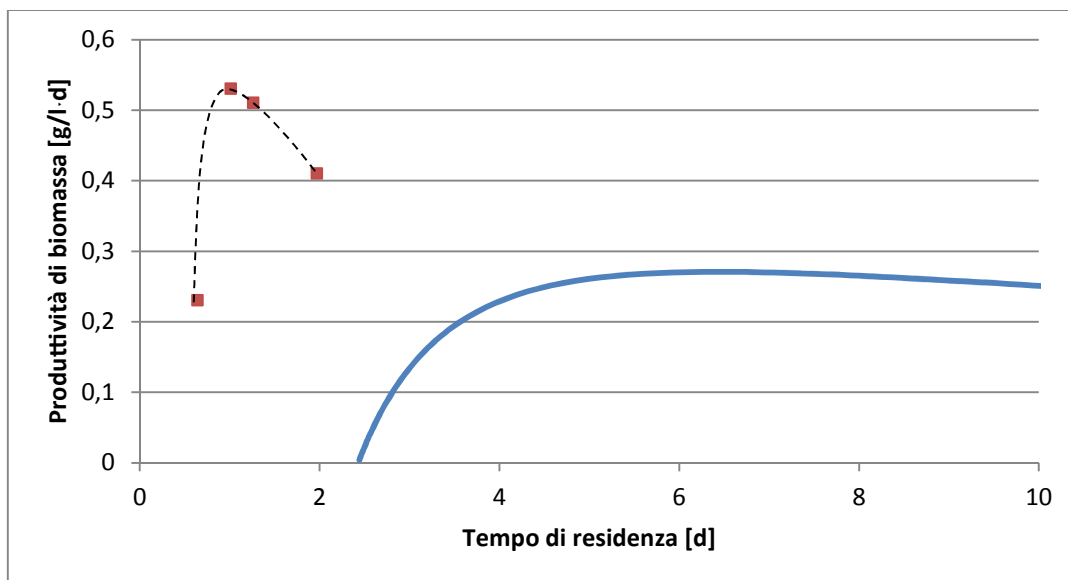


Figura 2.30. Confronto tra i dati sperimentali P vs τ relativi a *C. protothecoides* (in rosso) ed i risultati delle simulazioni ottenuti col modello di Molina Grima (in blu).

Si riporta in Figura 2.31 il confronto tra gli stessi dati sperimentali di *C. protothecoides* e le simulazioni ottenute col modello di Cornet.

Si conclude che tale modello, pur non riproducendo correttamente le misure di produttività effettuate, restituisce un andamento più coerente con l'evidenza sperimentale. Questo aspetto vale sia per la produttività, che per i tempi di permanenza di *wash-out* e di massima produttività.

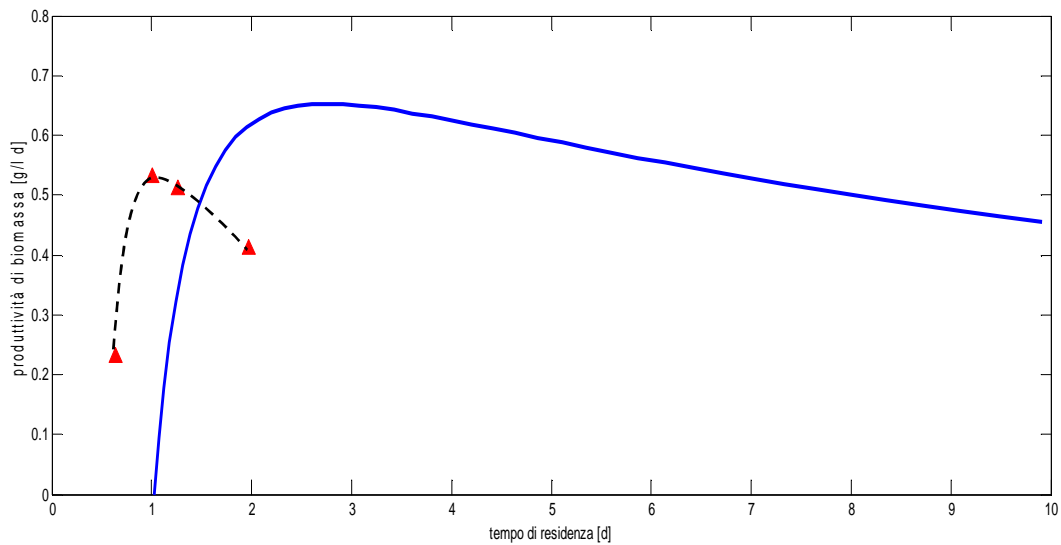


Figura 2.31. Confronto tra i dati sperimentali P vs τ relativi a *C. protothecoides* (in rosso) ed i risultati delle simulazioni ottenuti col modello di Cornet (in blu).

Un'ulteriore conferma dei progressi ottenuti applicando il modello di Cornet si riscontra nel caso di *S. obliquus*. In particolare per questa specie si è cercato di riprodurre i valori sperimentali utilizzando la costante di mantenimento come parametro aggiustabile. I risultati sono riportati in Figura 2.32.

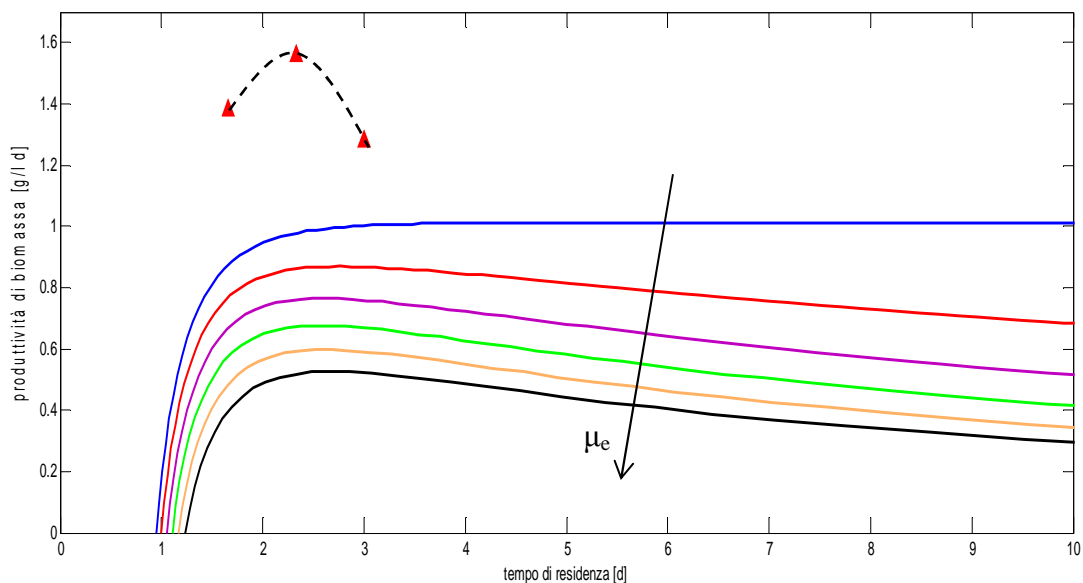


Figura 2.32. Confronto tra i dati sperimentali P vs τ relativi a *S. obliquus* (in rosso) ed i risultati delle simulazioni ottenuti col modello di Cornet (linee continue). A questi ultimi corrispondono valori della costante di mantenimento (μ_e) variabili da 0 a $0,24 d^{-1}$, distanziati di $0,048 d^{-1}$.

Dall'analisi di Figura 2.32 risulta evidente come il modello di Cornet sia in grado di prevedere in modo soddisfacente i tempi di permanenza di *wash-out* e di produttività massima. Tuttavia la discordanza tra la produttività rilevata sperimentalmente e quella suggerita dalle simulazioni rimane elevata.

La sottostima della produttività da parte del modello di Cornet sembra suggerire la presenza di un problema nella struttura intrinseca del modello stesso. Per confermare questa ipotesi, sono stati sostituiti con μ_{\max} i parametri presenti al numeratore della componente diretta della velocità specifica di crescita dell'equazione (2.31). Ne è risultata un'espressione riconducibile nella struttura a quella di Molina Grima, con la differenza che, nel nuovo modello, l'intensità luminosa non è più quella media, bensì quella puntuale lungo lo spessore del reattore, calcolata con l'approccio di Cornet. Il valore di μ_{\max} impiegato nelle simulazioni è quello misurato sperimentalmente in condizioni diluite in un reattore batch e risulta pari a $0,863 \text{ d}^{-1}$ (Enzo, 2012).

L'andamento della produttività in funzione di τ , simulato con il nuovo modello è riportato in Figura 2.33 (curva in rosso). Tale risultato è ottenuto con $\mu_e = 0$, per valutare la condizione di massima produttività ad ogni tempo di residenza.

Dall'analisi di Figura 2.33 si conclude che la modifica al modello di Cornet proposta non è in grado di risolvere il problema di sottostima della produttività, anzi lo accentua. Per migliorare la corrispondenza tra dati sperimentali e predizioni del modello, è pertanto necessario usare valori di μ_{\max} superiori a quello sperimentale: ad esempio, con un valore tipico della costante di mantenimento ($\mu_e = 0,1 \text{ d}^{-1}$) e $\mu_{\max} = 3,2 \text{ d}^{-1}$, si ottiene la curva in blu di Figura 2.33. Tuttavia questo valore di μ_{\max} non ha alcuna giustificazione sperimentale.

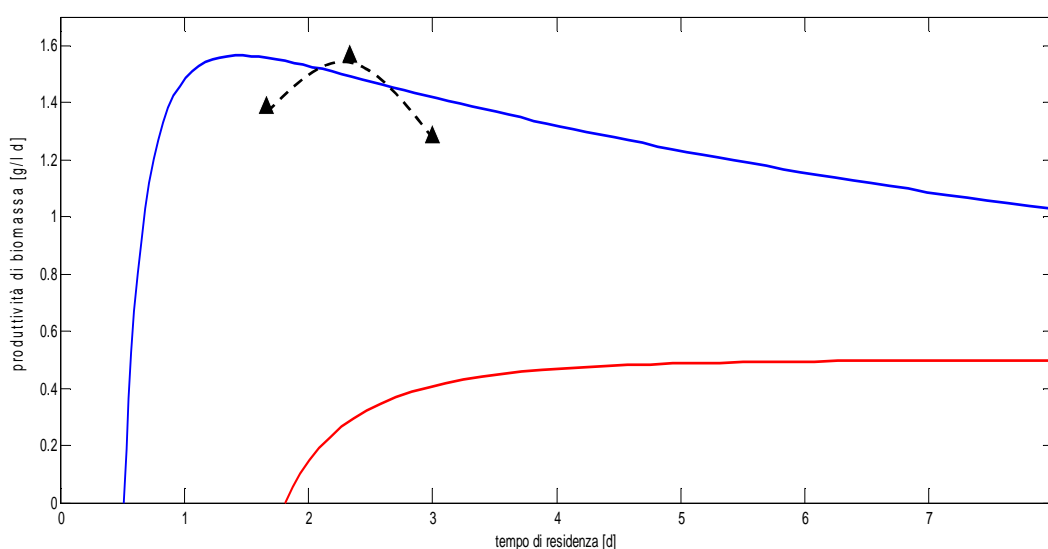


Figura 2.33. Confronto tra i dati sperimentali P vs τ relativi a *S. obliquus* (in nero) ed i risultati delle simulazioni ottenuti col modello di Cornet modificato: sono rappresentati sia il caso con $\mu_{\max} = 0,863 \text{ d}^{-1}$ e $\mu_e = 0$ (in rosso), che quello con $\mu_{\max} = 3,2 \text{ d}^{-1}$ e $\mu_e = 0,1$ (in blu).

Rimane comunque fuori discussione il fatto che l'applicazione del modello di Cornet per simulare il trend di produttività vs τ costituisce un notevole passo avanti rispetto al modello Molina Grima. Un ulteriore *tuning* dei parametri, magari con validazione sperimentale degli stessi, potrebbe colmare le lacune del modello di Cornet, rendendolo oggettivamente adatto alle predizioni analizzate e discusse in questa sede.

Per completare lo studio sulla crescita algale, si ritiene interessante riassumere la procedura utile a selezionare le variabili operative e di progetto del fotobioreattore di tipo *flat-plate*.

Il calcolo deve partire fissando un valore di intensità luminosa (e quindi di energia) incidente sul PBR. Se si assume per la specie algale di riferimento un valore ragionevole di efficienza fotosintetica, è possibile ricavare la produttività areale (P_A) dal bilancio di energia della biomassa:

$$P_A \left[\frac{kg}{m^2h} \right] = \frac{I_{eff}}{LHV_{alga}} \quad (2.56)$$

dove:

I_{eff} = intensità luminosa convertita in biomassa, [W/m^2];

LHV_{alga} = potere calorifico inferiore della specie algale di riferimento, [J/kg].

Una volta stabilita una profondità (h) del reattore, la produttività volumetrica (P_V) è ricavabile da:

$$P_V \left[\frac{kg}{m^3h} \right] = \frac{P_A}{h} \quad (2.57)$$

Nello stesso tempo, fissando h , è possibile ricostruire la curva di produttività volumetrica in funzione della concentrazione algale in uscita dal PBR (c_{xu}), pari a quella all'interno del reattore stesso se si considera un mescolamento completo (CSTR). Questa operazione deriva dalla risoluzione del bilancio di materia a stazionario (vedi equazione 2.32, ma con termine di accumulo uguale a zero). Esso richiede in input i parametri cinetici di crescita, fra cui la costante di mantenimento (si rimanda ad esempio all'equazione 2.31, in cui la velocità di crescita specifica è descritta dall'approccio di Cornet). Si riportano in Figura 2.34 esempi di andamento della produttività volumetrica in funzione della concentrazione (Enzo, 2012); nel calcolo, basato sull'approccio di Cornet, sono fissati l'irradianza e i parametri ρ_m , K , ϕ , E_a , bEs e μ_e (vedi paragrafo 2.2.1 per la definizione degli stessi).

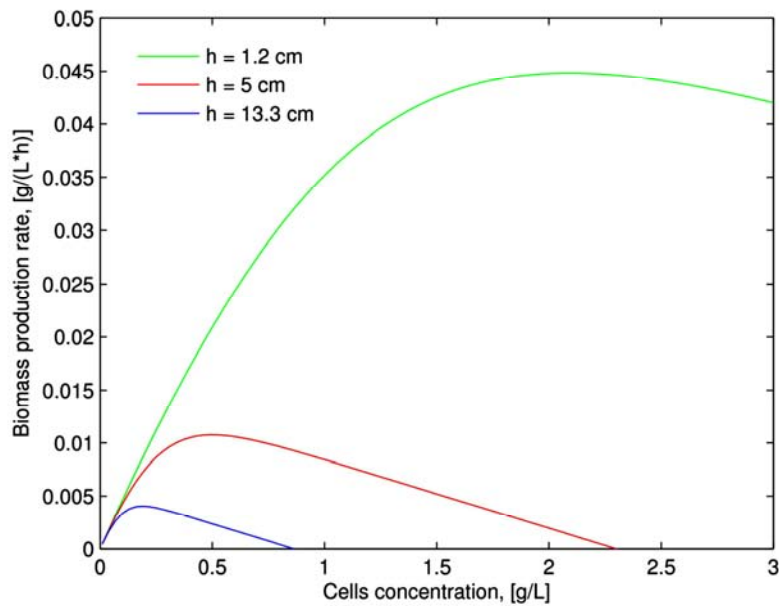


Figura 2.34. Esempi di andamento della produttività volumetrica in funzione della concentrazione per un PBR (Enzo, 2012).

Dall'analisi di Figura 2.34 si può notare come a ciascun valore di h sia associata una diversa curva P_V vs c_{xu} , per ognuna delle quali si rileva una condizione di produttività massima. Se si vuole imporre che l'impianto operi a massimo regime, è sufficiente eseguire una procedura iterativa su h ; questa si conclude nel momento in cui, per un dato valore di h , la produttività volumetrica ottenuta dalla (2.57) risulta la massima nella curva P_V vs c_{xu} ($P_{V,MAX}$). Da tale condizione si deduce il valore di concentrazione corrispondente alla massima produttività ($c_{xu,MAX}$), a cui è associato un tempo di residenza (τ) dato da:

$$\tau = \frac{c_{xu,MAX}}{P_{V,MAX}} \quad (2.58)$$

Stabilito il tempo di residenza nel reattore, è possibile ricavare la portata volumetrica in ingresso allo stesso per unità di superficie irradiata:

$$\frac{\dot{V}_{MIN}}{A} = \frac{h}{\tau} \quad (2.59)$$

Il pedice "MIN" che compare nell'equazione (2.59) sta ad indicare che la portata volumetrica risulta la minima per il sistema in esame, avendo selezionato la condizione di massima produttività volumetrica.

Per determinare le restanti condizioni operative è necessario saturare un grado di libertà. Imponendo, ad esempio, un valore della portata massiva di biomassa prodotta nel reattore (W), è calcolabile la superficie del PBR che deve essere di conseguenza irradiata (A):

$$A = \frac{W}{P_A} \quad (2.60)$$

Infine, determinata A , è possibile calcolare la portata volumetrica di sospensione algale in ingresso al reattore:

$$\dot{V}_{MIN} = \frac{\dot{V}_{MIN}}{A} A \quad (2.61)$$

In questo modo tutti i parametri operativi e di progetto del fotobioreattore sono determinati univocamente.

Capitolo 3

Progettazione della sezione di crescita

In questo Capitolo si sviluppa la progettazione della sezione di crescita delle microalghe, allo scopo di fornire le informazioni necessarie per la successiva analisi economica, volta a valutare la redditività complessiva del processo.

Per una corretta progettazione, è necessario ricorrere ad una contemporanea sintesi ed analisi delle diverse operazioni unitarie. A tal proposito, risulta fondamentale l'apporto di un simulatore di processo: nel caso in esame si è impiegato Aspen Plus[®] (versione 7.1).

È bene premettere che questo studio tratta un processo “non convenzionale” rispetto ai processi produttivi tipici dell'ingegneria chimica. Se quindi si fa riferimento il più possibile alle regole classiche per la progettazione di processi industriali chimici, si sono dovuti affrontare anche problemi meno “canonici”. Di conseguenza, la configurazione finale proposta nel Capitolo risulta sicuramente ottimizzata, ma non necessariamente la migliore in senso assoluto, perché il settore tecnologico delle microalghe è in costante e rapida evoluzione.

3.1 Informazioni preliminari e *layout* sezione di crescita

Per prima cosa è necessario stabilire una base di calcolo, che costituisce un vincolo per l'analisi. In seguito viene definito il *layout* generale della sezione di crescita.

3.1.1 Base di calcolo

La specie algale considerata è *Scenedesmuus obliquus*. Tale scelta deriva del fatto che *S. obliquus* è in grado di produrre olio anche in assenza di stress. Considerando di operare con un fotobioreattore di estensione pari a 1 km², sottoposto ad un'irradianza tipica dell'area di Padova, la produzione di biomassa (nella quale il contenuto d'olio è il 40% in peso) è pari a 39,2 t/d, equivalenti a 1633,33 kg/h. Tale risultato deriva dall'assumere per il caso in esame un'efficienza fotosintetica del 7% (si rimanda al paragrafo 1.2 per la definizione di efficienza fotosintetica).

Si riassumono in Tabella 3.1 i dati principali.

Tabella 3.1. Base di calcolo per la progettazione della sezione di crescita.

Base di calcolo in termini energetici	870000	MJ/d
Estensione superficiale reattore	1	km ²
Produzione di biomassa	39,2	t/d
Produzione di olio	15,7	t/d
Contenuto d'olio nella biomassa	40	%

3.1.2 Layout generale sezione di crescita

Con riferimento alle diverse soluzioni proposte in letteratura (citate nel Capitolo 1), si è deciso di ricorrere alla soluzione rappresentata in Figura 3.1 sotto forma di schema a blocchi.

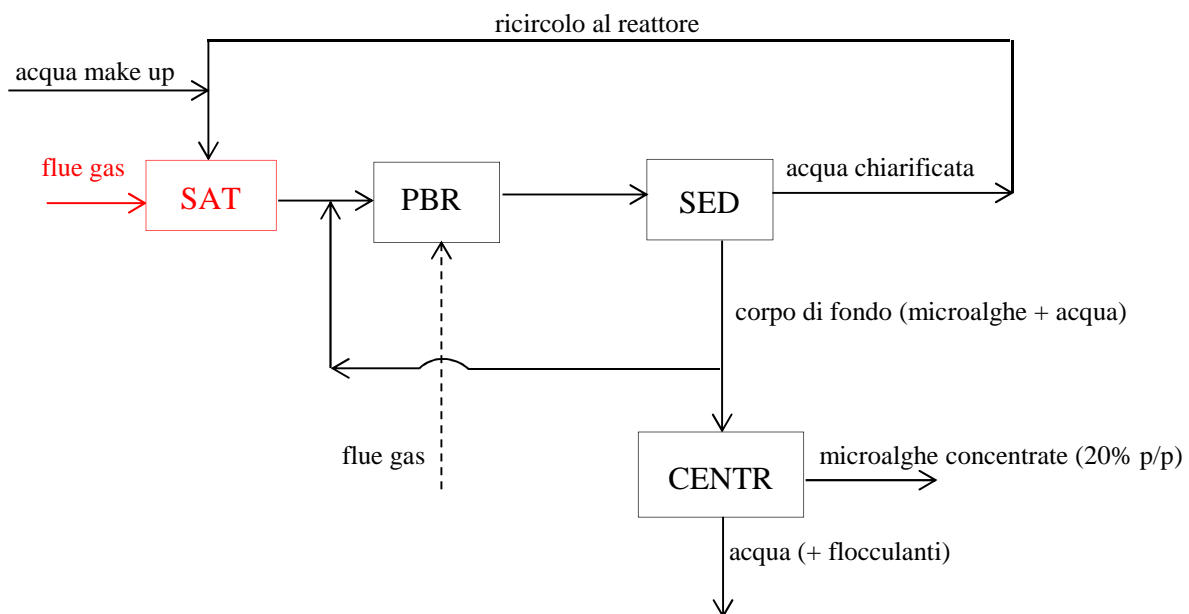


Figura 3.1. Schema a blocchi della sezione di produzione, con due alternative di invio flue gas al sistema di reazione: per saturazione nell'acqua di ricircolo (in rosso) e per gorgogliamento diretto nel reattore (linea tratteggiata).

Dall'analisi di Figura 3.1 si definiscono le seguenti operazioni unitarie:

- sistema di reazione (PBR): ci si riferisce ad un *closed pond*, vale a dire un sistema che presenta caratteristiche intermedie tra un fotobioreattore chiuso classico ed un *open pond*. In sostanza si presenta come uno stagno a canaline (*raceway pond*), con copertura trasparente alle radiazioni (in LDPE), in grado di limitare le contaminazioni ambientali nel fotobioreattore e favorire la solubilizzazione della CO₂ gassosa nella fase liquida;

- sedimentatore (SED): posto a valle del sistema di reazione, per concentrare la biomassa prodotta a valori idonei alla successiva fase di centrifugazione. A quest'ultima si invia parte del corpo di fondo del sedimentatore stesso. La restante porzione della corrente precipitata nel sistema di decantazione è ricircolata per regolare la concentrazione di alghe in ingresso al reattore. L'acqua chiarificata va ricircolata, previo *make up*, al sistema di reazione. Si fa presente come in tale analisi verrà considerata l'immissione nel processo di *wastewater* (che eventualmente hanno già subito a monte un trattamento preliminare), che sono già dotate dei nutrienti necessari per la crescita delle alghe (ad eccezione della CO₂). In alternativa si poteva considerare l'utilizzo d'acqua non inquinata (di mare, dolce,...), con apposita aggiunta degli stessi nutrienti. Tuttavia tale condizione avrebbe comportato ingenti costi da sostenere, associati al continuo *make up* d'acqua e nutrienti. L'utilizzo di *wastewater* presenta invece il doppio vantaggio della rimozione dei nutrienti naturalmente presenti in esse e della contemporanea crescita algale;
- centrifuga (CENTR): in grado di concentrare la biomassa fino a valori pari al 20% in peso. L'acqua eliminata in tal modo dalla corrente algale, non è oggetto di ricircolo al PBR, causa presenza di flocculanti⁷ (additivati per favorire la centrifugazione), il cui comportamento in fase di reazione non è noto e potrebbe inibire la crescita;
- alimentazione *flue gas* al sistema di reazione: per fornire CO₂ si ricorre ai *flue gas* delle centrali termoelettriche, normalmente presenti negli impianti industriali. Questi si considerano composti per il 10% molare (o volumetrico) di CO₂ e per il 90% di azoto, assimilando nello stesso azoto le restanti specie presenti. In Figura 3.1 si osservano due possibili alternative di immissione dei *flue gas* nel PBR. La prima prevede la saturazione di CO₂ dell'acqua di ricircolo (assieme al *make up*), in un'apparecchiatura dedicata (SAT), per poi inviare il liquido saturo al PBR. In tal modo si eviterebbe movimentazione di gas, e quindi costi di compressione (usualmente elevati). La seconda alternativa prevede il gorgogliamento dei *flue gas* direttamente nel PBR. In seguito si discuterà la scelta della configurazione più appropriata, anche se le due alternative potrebbero essere usate in modo complementare.

A partire dal *layout* generale presentato in Figura 3.1, sono state vagliate le diverse alternative di processo, per arrivare, con l'ausilio del simulatore Aspen Plus[®], ad una configurazione ottimizzata.

⁷ In realtà anche nel sedimentatore sono da aggiungere flocculanti per indurre la precipitazione del corpo di fondo. Tuttavia, rispetto alla centrifugazione, le concentrazioni in gioco sono modeste (vedi paragrafo 3.4) e quindi non in grado di compromettere la crescita delle microalghe: è pertanto possibile effettuare il ricircolo dell'acqua chiarificata del sedimentatore, a differenza di quella in uscita dalla centrifuga.

Prima di presentare i risultati, è bene citare alcune caratteristiche relative alla specie algale in esame, vale a dire *S. obliquus*, utili per il prosieguo dell'analisi. In particolare, si presenta in Tabella 3.2 la composizione elementare di questa microalga (Enzo, 2012).

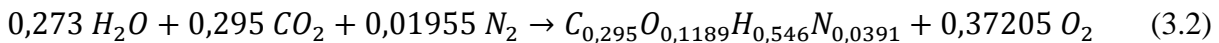
Tabella 3.2. Analisi elementare di *S. obliquus* (Enzo, 2012).

Elemento	Frazione ponderale [%]
C	52,1
H	8,04
N	8,05
O	28,0
P	0,35

L'analisi elementare permette di scrivere la seguente stechiometria globale dell'alga (su base molare):



sulla base della quale si propone la seguente reazione di produzione di biomassa:



Da ciò è possibile dedurre il peso dell'unità monomerica dell'alga, pari a 6,54 kg/kmol, e si possono valutare i termini di consumo e di produzione nel reattore: la Tabella 3.3 fornisce i dettagli.

Tabella 3.3. Consumi e produzioni di un reattore che produce *S. obliquus*.

Sostanza	Produzione [kg/kg _{alga}]	Consumo [kg/kg _{alga}]
CO ₂	-	1,987
H ₂ O	-	0,7524
N ₂	-	0,0837
O ₂	1,823	-
Alga	1	-

3.2 Alimentazione *flue gas* al sistema di reazione

Si analizzano ora le diverse possibilità di alimentazione della CO₂: la saturazione dell'acqua di ricircolo e il gorgogliamento della *stream* gassosa nel sistema di reazione.

3.2.1 Saturazione mediante membrane contactors

Nel caso specifico, il processo richiede un contatto tra una corrente liquida a 25° C (*wastewater*) e una gassosa, costituita dai *flue gas* provenienti dalla centrale termoelettrica. Questi ultimi derivano dalla combustione di gas naturale e presentano un tenore di CO₂ variabile dal 5 al 10%. Nel caso in esame si fa riferimento a una *stream* gassosa a 25° C al 10% di CO₂ e al 90% di “azoto equivalente” (per la maggior parte composta da azoto e in minoranza da O₂, vapor d’acqua, SO_x,...). Per garantire il trasferimento di CO₂ dalla corrente gassosa a quella liquida, il sistema a membrana più appropriato è quello dei *membrane contactors*, sistemi in cui la separazione dei composti è realizzata grazie ad una forza motrice che si instaura tra le due fasi, determinata da un gradiente di concentrazione (o pressione parziale) tra le due correnti. La bontà della separazione è determinata dal coefficiente di distribuzione del componente da separare nelle due fasi. La membrana in questo caso rappresenta solo un’interfaccia e si può definire come una barriera permeoselettiva tra due fasi omogenee. La sua struttura può essere microporosa (idrofilica o idrofobica), densa oppure composita. Numerose sono le configurazioni associate ad un sistema di questa natura: fibre cave, lastra piana, anello rotante e molte altre ancora.

Nel caso in esame, si è deciso di prendere in considerazione un modulo a fibra cava, costituito da un mantello che racchiude un fasciame di fibre di polipropilene microporoso (Figura 3.2).

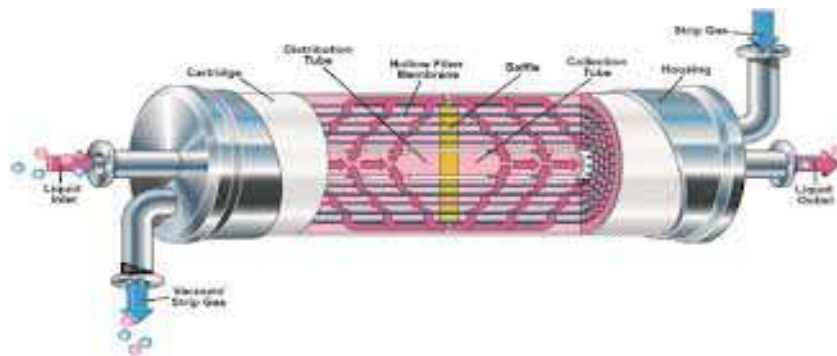


Figura 3.2. Rappresentazione di un modulo di membrana contactor (Liqui-Cel® Membrane Contactors, 2013).

Come suggerito da studi precedenti (Gabelman e Hwang, 1999), si immette la fase liquida lato mantello e la fase gas lato tubi. Essendo la membrana idrofobica, l’interfaccia liquido-gas si instaura in corrispondenza del comparto occupato dall’acqua. In generale, il profilo di concentrazione lungo lo spessore del sistema, attraverso le tre fasi coinvolte (gas-membrana-liquido) è rappresentato come in Figura 3.3:

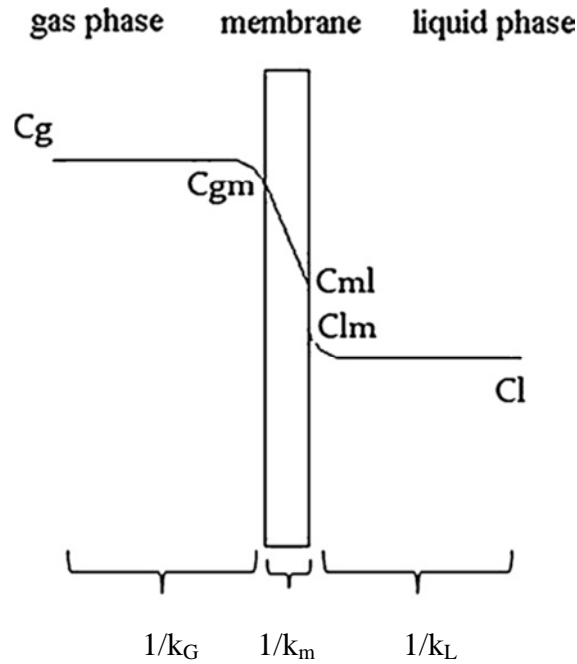


Figura 3.3. Profilo di concentrazione lungo lo spessore del sistema in esame (membrane contactor). Con i simboli C_g , C_{gm} , C_{ml} , C_{lm} , C_l sono indicate rispettivamente le concentrazioni in fase gas, all'interfaccia gas-membrana, all'interfaccia membrana-liquido, all'interfaccia liquido-membrana e nel liquido (Nguyen et al., 2011).

avendo indicato con k_G , k_m e k_L rispettivamente i coefficienti di *mass transfer* relativi a fase gas, membrana e fase liquida. L'inverso di tali parametri rappresenta la resistenza allo scambio di materia rilevabile nelle tre fasi. Analisi precedenti su sistemi di questa natura (Yang e Cussler, 1986) hanno dimostrato come in realtà le resistenze in fase gas e nella membrana si possano considerare trascurabili rispetto alla resistenza in fase liquida. Pertanto, il profilo di concentrazione si assume “piatto” fino all'interfaccia gas-liquido (presente nei pori della membrana) per poi decrescere nell'adiacente film d'acqua e stabilizzarsi nel *bulk* liquido.

Numerose sono le configurazioni adottabili per sistemi a *membrane contactors*, anche all'interno dei moduli a fibra cava. Nel caso in esame si considerano due alternative: un sistema ad alto grado di impaccamento (*packing fraction*, ϕ) di fibre e uno a bassa densità delle stesse. In entrambi i casi si mantiene un flusso di liquido nel mantello parallelo alle fibre. Per le due soluzioni, si fa riferimento a due distinte correlazioni di *mass transfer* (Gabelman e Hwang, 1999) della CO_2 in fase liquida (cioè lato mantello):

- Fibre poco dense:

$$Sh = 1,25 \left(Re \frac{d_e}{L} \right)^{0,93} Sc^{0,33} \quad \text{per } 0 < Re < 500, \phi = 0,03 \quad (3.3)$$

- Fibre ad alto grado di impaccamento:

$$Sh = 0,019 Gz \quad \text{per } Gz < 60 \text{ e alto grado di impaccamento} \quad (3.4)$$

I numeri adimensionali presenti nelle correlazioni sono definiti da:

$$\text{Re} = v_L d_e \rho / \mu \quad \text{Sc} = v/D \quad \text{Sh} = k_L d_e/D \quad \text{Gz} = \text{Re Pr } d_e/L \quad \text{Pr} = c_p \mu/\lambda \quad (3.5)$$

dove:

d_e = diametro idraulico lato mantello, m;

L = lunghezza membrana, m;

v_L = velocità della fase liquida, m/s;

μ = viscosità della fase liquida (acqua), Pa·s;

ρ = densità della fase liquida (acqua), kg/m³;

$\nu = \mu / \rho$ = viscosità cinematica della fase liquida (acqua), m²/s;

D = diffusività CO₂ in acqua, m²/s;

k_L = coefficiente di scambio di materia della fase liquida (acqua), m/s;

c_p = calore specifico a pressione costante della fase liquida (acqua), J/kg K;

λ = conducibilità termica della fase liquida (acqua), W/m K.

Si può notare come, per quanto concerne la fase liquida, si fa riferimento ad acqua pura, benché in realtà si stia analizzando un saturatore di *wastewater*. Si è adottata questa semplificazione anche se la composizione assai variabile di tali acque potrebbe modificare il risultato.

Le correlazioni (3.3) e (3.4) consentono, in seguito al dimensionamento del modulo a membrana che ci si appresta ad effettuare, di determinare k_L e di conseguenza il *mass transfer* della CO₂ dalla fase gas a quella liquida. Nel caso in esame si è fatto riferimento per il *design* al catalogo dell'azienda Liqui-Cel[®] (Liqui-Cel[®] Membrane Contactors, 2013), specializzata in progettazione e vendita di *membrane contactors*.

Il *design* più opportuno è stato individuato nei sistemi *shell and tube* a fibra cava. A tal proposito, si riporta in Tabella 3.4 l'elenco dei moduli a fibra cava che l'azienda Liqui-Cel[®] mette a disposizione.

Tabella 3.4. Elenco dei moduli *shell and tube* a fibra cava che l'azienda Liqui-Cel[®] mette a disposizione (Liqui-Cel[®] Membrane Contactors, 2013).

Modulo	Minima portata di esercizio [m ³ /h]	Massima portata di esercizio [m ³ /h]
2.5 x 8 Extra-Flow or SuperPhobic [®]	0,023	0,68
4 x 13 Extra-Flow or SuperPhobic [®]	0,5	3,41
4 x 28 Extra-Flow or SuperPhobic [®]	1	6,8
6 x 28 Extra-Flow	1,14	11,4
8 x 20 Extra-Flow with XIND fiber	1,14	11,4
8 x 40 Extra-Flow	5,7	28,4
8 x 80 Extra-Flow	11,4	34,1
10 x 28 Extra-Flow with X40 Fiber	10	56,8
10 x 28 Extra-Flow with X50 & XIND Fiber	10	47,7
14 x 28 Extra-Flow	15,9	90,8
14 x 40 Extra-Flow	15,9	124,9

Sapendo che nell'impianto oggetto di studio il PBR richiede una notevole alimentazione d'acqua in termini di portata volumetrica, si è selezionato il modulo a disposizione di maggiori dimensioni, avente diametro dello *shell* (d_s) pari a 14 in e lunghezza (L) pari a 40 in. Il numero di fibre (N_f) in esso contenute è stato stimato pari a 300000. Tale sistema consente un esercizio a portate volumetriche rientranti nel *range* 15,9-124,9 m³/h. È pertanto già chiaro in questo frangente come, nel processo oggetto di studio, sarà necessario ricorrere a più moduli in parallelo (si rimanda ai paragrafi successivi per un'analisi più dettagliata di tale aspetto). In prima analisi si affronta comunque lo studio di un singolo modulo, in entrambe le condizioni di impaccamento delle fibre considerate. Determinato il *mass transfer*, è possibile, se il risultato è soddisfacente, valutare le perdite di carico associate al modulo. Se queste risultassero accettabili, l'opzione di un saturatore a membrana risulterebbe percorribile, e si estenderebbe a più moduli in parallelo.

3.2.1.1 Caso 1: basso grado di impaccamento

La relazione (3.3) è valida per sistemi a basso grado d'impaccamento delle fibre, in particolare per ϕ pari a 0,03. Note le dimensioni del modulo selezionato (che si ricavano dal catalogo Liqui-Cel[®]), è possibile determinare la sezione totale del sistema:

$$A_{tot} = \frac{\pi}{4} d_s^2 = 0,0993 \text{ m}^2 \quad (3.6)$$

Con un fattore di *packing* del 3%, si possono ricavare la sezione attraversata dall'acqua (A_w) e quella occupata dalle fibre (A_f):

$$A_w = A_{tot} \cdot 0,97 = 0,0963 \text{ m}^2 \quad A_f = A_{tot} - A_w = 0,0030 \text{ m}^2 \quad (3.7)$$

Grandezza importante nelle successive correlazioni risulta il diametro idraulico (o equivalente, d_e), definito come:

$$d_e = \frac{4A_w}{2p_{tot}} \quad (3.8)$$

dove $2p_{tot}$ è il perimetro "bagnato" dal fluido (perimetro *shell* + perimetro fibre), ricavabile dalle seguenti equazioni:

$$\begin{aligned} A_{singola\ fibra} &= \frac{A_f}{N_f} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 & d_{singola\ fibra} &= \sqrt{\frac{4A_{singola\ fibra}}{\pi}} = 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ m} \\ 2p_{singola\ fibra} &= \pi d_{singola\ fibra} = 3,5449 \cdot 10^{-4} \text{ m} \\ 2p_{tot, fibre} &= 2p_{singola\ fibra} N_f = 106,347 \text{ m} & 2p_{shell} &= \pi d_s = 1,117 \text{ m} \\ 2p_{tot} &= 2p_{tot, fibre} + 2p_{shell} = 107,464 \text{ m} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Di conseguenza d_e risulta pari a $3,58 \cdot 10^{-3}$ m.

Nella determinazione della velocità del liquido, si è vincolato il numero di Reynolds a 500, valore limite superiore per la correlazione (3.3). Di conseguenza (ρ e μ dell'acqua pari rispettivamente a 1000 kg/m^3 e 10^{-3} Pa s):

$$v_L = \frac{\mu Re}{\rho d_e} = 0,14 \text{ m/s} \quad (3.10)$$

Tale valore si può considerare accettabile per un liquido che scorre in un sistema complesso come il lato mantello di un modulo a membrana. La portata volumetrica di liquido derivante da tale analisi è:

$$Q_L = v_L A_w = 0,0135 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} = 48,53 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \quad (3.11)$$

A questo punto è bene precisare la portata di gas associata a tale sistema. Assegnando una velocità del gas pari a $1,5 \text{ m/s}$, che consente di ridurre al minimo le perdite di carico lato tubi e di soddisfare il *range* di portate ammissibili nel contattore, si ottiene:

$$Q_G = v_G A_f = 0,0045 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} = 16,2 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \quad (3.12)$$

Si può notare come Q_L e Q_G rientrino nel *range* di accettabilità delle portate volumetriche della membrana selezionata. Pertanto è possibile proseguire l'analisi assegnando tali condizioni operative.

Per la determinazione di Sh mediante la (3.3), è sufficiente valutare Sc , nota ν ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) e D (diffusività di CO_2 in acqua, pari a $1,96 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)⁸:

$$Sc = \frac{\nu}{D} = 510 \quad (3.13)$$

Di conseguenza Sh risulta pari a 16,56.

Dalla valutazione di Sh è infine possibile ricavare k_L :

$$k_L = \frac{ShD}{d_e} = 9,1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (3.14)$$

Tale valore, se confrontato a quelli tipici di k_m ($\approx 10^{-3} \text{ m/s}$) e di k_G (un ordine di grandezza superiore a k_m), è effettivamente rappresentativo della resistenza più marcata al trasporto di materia nel sistema in esame.

Il *mass transfer* lungo la membrana si può pertanto rappresentare, in termini di profili di concentrazione, come in Figura 3.4:

⁸ (Perry e Green, 2008).

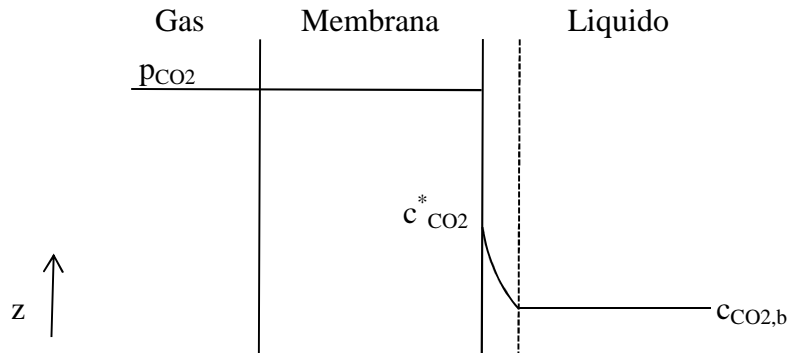


Figura 3.4. Rappresentazione del mass transfer lungo la membrana.

dove:

p_{CO_2} = pressione parziale di CO_2 in fase gas, atm;

$c^*_{CO_2}$ = concentrazione CO_2 all'interfaccia, lato liquido, g/l;

$c_{CO_2,b}$ = concentrazione CO_2 nel *bulk*, lato liquido, g/l.

Stabilita la composizione dei *flue gas*, al 10% molare di CO_2 , alla pressione totale di 1 atm si deduce che $p_{CO_2} = 0,1$ atm. Considerando le condizioni diluite del sistema, si descrive l'equilibrio gas-liquido mediante la legge di Henry:

$$p_{CO_2} = H_{CO_2} c^*_{CO_2} \quad (3.15)$$

dove H_{CO_2} è la costante di Henry relativa alla solubilità di CO_2 in acqua e, a $25^\circ C$ è pari a 29,4 atm·l/mol (Bressan, 2011).

Di conseguenza, $c^*_{CO_2}$ è pari a 0,0034 mol/l, corrispondenti a 0,15 g/l. Per la valutazione della concentrazione di CO_2 nel *bulk* di liquido ($c^L_{CO_2,b}$) al termine del modulo, è necessaria la risoluzione simultanea delle due equazioni di bilancio di materia relative alla fase gas e a quella liquida:

Per quanto concerne la fase liquida, il bilancio è descritto dalla:

$$v_L \frac{dc^L_{CO_2,b}}{dz} = +k_L (c^*_{CO_2} - c^L_{CO_2,b}) a_L \quad (3.16)$$

Mentre per la fase gas vale:

$$v_G \frac{dc^G_{CO_2,b}}{dz} = -k_L (c^*_{CO_2} - c^L_{CO_2,b}) a_G \quad (3.17)$$

Nell'ipotesi di assenza di resistenza in fase gas, è possibile riscrivere quest'ultima equazione come:

$$v_G \frac{H}{RT} \frac{dc^*_{CO_2}}{dz} = -k_L (c^*_{CO_2} - c^L_{CO_2,b}) a_G \quad (3.18)$$

dove:

\hat{H} = costante di Henry in Pa m³/kg, pari a 67703 Pa m³/kg.

\hat{R} = costante universale dei gas massiva relativa alla CO₂, pari a 188,95 J/kg K

a_G = superficie specifica della fase gas, data dal rapporto tra l'area dell'interfaccia liquido-gas

e il volume di gas : $a_G = \frac{A_{L-G}}{V_G}$

a_L = superficie specifica della fase liquida, data dal rapporto tra l'area dell'interfaccia liquido-

gas e il volume di liquido: $a_L = \frac{A_{L-G}}{V_L}$

Poiché:

$$A_{L-G} = A_{laterale,fibre} = \pi d_{singola\ fibra} N_f = 108,2 \text{ m}^2 \quad (3.19)$$

e:

$$V_L = \frac{\pi}{4} d_s^2 L \cdot (1 - \varphi) = 0,0978 \text{ m}^3 \quad V_G = \frac{\pi}{4} d_s^2 L \cdot \varphi = 0,003 \text{ m}^3 \quad (3.20)$$

si ricava a_L pari a 1106 m²/m³ e a_G pari a 35743 m²/m³.

L'integrazione simultanea dei due bilanci restituisce una $c_{CO_2,b}^L$ pari a 0,009665 g/l.

Da tale analisi si deduce che la concentrazione di CO₂ nel *bulk* del liquido risulta molto bassa.

Per ulteriore concentrazione della fase liquida, è necessario pertanto ricorrere a più moduli a membrana in serie. L'azienda Liqui-Cel® consiglia un massimo di 5 moduli in serie. In queste condizioni limite, si raggiungono comunque concentrazioni di CO₂ in fase liquida pari a 0,03088 g/l, ancora molto distante dal valore di saturazione. Ciò ha spinto a condurre uno studio analogo su una differente configurazione del modulo a membrana.

3.2.1.2 Caso 2: alto grado di impaccamento

In letteratura non è specificato il grado d'impaccamento in corrispondenza del quale è stata ricavata la correlazione (3.4). Tuttavia, poiché si definiscono moduli a basso impaccamento sistemi con φ pari al massimo a 0,4 e che le prestazioni in termini di *mass transfer* peggiorano drasticamente per φ superiori a 0,65, si è assunto un valore di *packing fraction* pari a 0,55.

Il procedimento applicato a tale configurazione è analogo al precedente.

Note le dimensioni del modulo selezionato (dal catalogo), è possibile innanzitutto determinare la sezione totale del sistema:

$$A_{tot} = \frac{\pi}{4} d_s^2 = 0,0993 \text{ m}^2 \quad (3.21)$$

Con un fattore di *packing* del 55%, si possono ricavare la sezione attraversata dall'acqua (A_w) e quella occupata dalle fibre (A_f):

$$A_w = A_{tot} \cdot 0,45 = 0,0447 \text{ m}^2 \quad A_f = A_{tot} - A_w = 0,0546 \text{ m}^2 \quad (3.22)$$

Anche in questo caso si definisce il diametro idraulico attraverso l'equazione (3.8). Sostituendo nella (3.9) i dati relativi al sistema in esame, si ricava un perimetro bagnato pari a 454,45 m, da cui $d_e = 3,93 \cdot 10^{-4}$ m.

Per determinare Gz, è necessaria la valutazione del numero di Prandtl. Note le proprietà termiche dell'acqua a 25°C (c_p pari a 4186 J/kg K e λ pari a 0,58 W/m K), il numero di Prandtl assume un valore pari a 7,22. Poiché la correlazione (3.4) è valida per $Gz < 60$, si vincola il numero di Reynolds ad assumere valori inferiori a 21484. Selezionando una velocità sensata per l'acqua in un modulo a membrana, pari a 0,5 m/s, si ottiene un Re di 196,5, ben al di sotto del vincolo superiore prefissato. La condizione di validità della correlazione (3.4) è pertanto rispettata, in particolare si ottiene Gz pari a 0,55 (ben al di sotto del limite superiore di 60). Con la v_L selezionata, unita alla A_w precedentemente determinata, si ottiene, sostituendo tali valori nell'equazione (3.11), una portata volumetrica di liquido pari a 80,46 m³/h.

Per quanto riguarda la portata di gas, se si assume, al fine di ridurre al minimo le perdite di carico lato tubi (oltre a soddisfare il *range* di portate ammissibili nel contattore) una velocità del gas pari a 0,1 m/s, si ottiene un valore pari a 19,656 m³/h (risultato dell'applicazione dell'equazione 3.12 al caso in esame).

Si può notare come Q_L e Q_G rientrino nel *range* di accettabilità delle portate volumetriche della membrana selezionata. Pertanto è possibile proseguire l'analisi assumendo tali condizioni operative.

Noto Gz, Sh risulta determinabile dalla (3.4), fornendo il valore di 0,01045.

Dalla valutazione di Sh è infine possibile ricavare, sostituendo nell'equazione (3.14) i parametri specifici del sistema in questione, un valore di k_L pari a $5,2 \cdot 10^{-8}$ m/s.

Si può notare che il coefficiente di scambio di materia lato liquido risulta di due ordini di grandezza inferiore a quello del caso precedente, ma la rappresentazione qualitativa *del mass transfer* lungo la membrana è la stessa di Figura 3.4.

Per la valutazione della concentrazione di CO₂ nel *bulk* di liquido ($c_{CO_2,b}^L$) al termine del modulo, si ricorre come in precedenza alla risoluzione simultanea delle equazioni (3.16) e (3.18). Necessaria a tal scopo è la determinazione di a_L e a_G : operando le opportune sostituzioni dei parametri nelle equazioni (3.19) e (3.20), si ottengono $a_L = 10145$ m²/m³ e $a_G = 8299$ m²/m³.

L'integrazione simultanea dei due bilanci restituisce infine una $c_{CO_2,b}^L$ pari a $1,604 \cdot 10^{-4}$ g/l. Inoltre, in tali condizioni, la concentrazione di anidride carbonica nel gas si mantiene pressoché costante lungo l'intero modulo.

In conclusione, anche in questo caso la concentrazione di CO₂ nel *bulk* del liquido è bassa, addirittura inferiore al caso precedente. Disponendo di un sistema di 5 moduli in serie, la concentrazione di anidride carbonica nel liquido risulterebbe pari a $7,946 \cdot 10^{-4}$ g/l, che è insufficiente per il caso in esame.

Note le portate volumetriche di liquido in entrambi i casi analizzati, dalle concentrazioni si può risalire alle portate massive di CO₂ disciolta in acqua (Tabella 3.5).

Tabella 3.5. Riassunto dei due casi analizzati (low packing e high packing).

CASO	LOW PACKING	HIGH PACKING
Q _L [m ³ /h]	48,53	80,46
c _{CO₂,b} [kg/m ³] dopo 5 moduli	0,03088	7,946·10 ⁻⁴
ṁ _{CO₂,liq} [kg/h]	1,50	0,064

Si può dedurre come la soluzione di saturare di CO₂ l'acqua per poi inviarla al PBR non sia percorribile, in quanto è estremamente esigua la quantità di anidride carbonica assorbibile in un singolo modulo dalle *wastewater*, così come in 5 moduli in serie. Poiché la produzione algale richiesta per l'impianto è di 1633,33 kg/h, la quantità di CO₂ necessaria dal punto di vista stechiometrico a tal scopo è circa doppia (3245,43 kg/h). Per poter conseguire tale obiettivo sarebbero pertanto necessarie portate di acqua estremamente elevate (almeno 21000 m³/h), ottenibili con un numero spropositato di moduli a membrana in parallelo. Anche se, ipoteticamente, si riuscisse a saturare la fase liquida di CO₂, sarebbero comunque necessari 445 moduli a membrana in parallelo.

Si è così dimostrata l'inadeguatezza del sistema a *membrane contactors* per il caso in esame.

3.2.1.3 Valutazione perdite di carico del caso 1

Per completezza si riporta comunque la valutazione delle perdite di carico relative al modulo a membrana risultato fra i due più "produttivo", vale a dire quello a basso impaccamento.

La procedura è approssimata, in quanto si basa sul metodo del Kern per valutare le perdite di carico lato mantello in uno scambiatore di calore a fascio tubiero (Kern, 1950). Questo presenta una struttura analoga al modulo di membrana, ed è realizzato con materiali la cui rugosità può comunque assimilarsi a quella del polipropilene.

Per il calcolo delle perdite di carico lato tubi (fase gas), si assume una velocità v_G ottimale (per il caso in esame, vedi paragrafo 3.2.1.1) di una fase gassosa in tubazione, cioè pari a 1,5 m/s.

Assumendo il 90% della miscela composta da azoto e il restante 10% da CO₂, risulta che la densità della miscela è pari a:

$$\rho_{mix} = c_{TOT} PM_{mix} \quad (3.23)$$

dove:

$$c_{TOT} = c_{N_2} + c_{CO_2} = \frac{p_{N_2}}{RT} + \frac{p_{CO_2}}{RT} = 40,9 \text{ mol/m}^3 \quad (3.24)$$

$$PM_{mix} = y_{N_2} PM_{N_2} + y_{CO_2} PM_{CO_2} = 29,6 \text{ g/mol} \quad (3.25)$$

Di conseguenza ρ_{mix} è pari a $1,21 \text{ kg/m}^3$ (valutata alla temperatura di 25°C).

La viscosità della miscela gassosa si calcola mediante il modello di Wilke:

$$\mu_{mix} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \mu_i}{\sum y_j \phi_{ij}} \quad (3.26)$$

dove y_i e y_j sono le frazioni molari delle specie i e j e:

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{PM_i}{PM_j}\right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{1/2} \left(\frac{PM_j}{PM_i}\right)^{1/4}\right]^2, \text{ per } i=j \phi_{ij}=1 \quad (3.27)$$

Considerando che $\mu_i = \mu_{\text{CO}_2} = 0,015 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$ e che $\mu_j = \mu_{\text{N}_2} = 0,0181 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$, risulta che:

$$\mu_{mix} = 1,77 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s.}$$

Di conseguenza:

$$Re_t = \frac{\rho_{mix} v_G d_t}{\mu_{mix}} = 11,59 \quad (3.28)$$

Rientrando in condizioni di moto laminare, è irrilevante la rugosità dello specifico materiale delle fibre per valutare il fattore d'attrito (di Moody), dato infatti dalla correlazione:

$$f = \frac{64}{Re} = 5,52 \quad (3.29)$$

Per il calcolo delle perdite di carico lato tubi, in termini di altezza di fluido, si applica la:

$$\Delta h_{t,tot} = \Delta h_{t,d} + \Delta h_{t,c} \quad (3.30)$$

dove:

$$\Delta h_{t,d} = \frac{f}{2} \frac{L}{d_t} \frac{u_t^2}{g} = 5692 \text{ m flue gas} = 6,89 \text{ m acqua} \rightarrow 0,67 \text{ atm} \quad (3.31)$$

$$\Delta h_{t,c} = 4 \frac{u_t^2}{g} = 0,92 \text{ m flue gas} = 0,0011 \text{ m acqua} \rightarrow 0,0001 \text{ atm} \quad (3.32)$$

Pertanto:

$$\Delta h_{t,tot} = \Delta h_{t,d} + \Delta h_{t,c} = 6,8911 \text{ m acqua} \rightarrow 0,6701 \text{ atm} \quad (3.33)$$

Per la valutazione delle perdite di carico lato mantello si fa riferimento alla procedura del Kern. Noto Re , pari a 500, si deduce un fattore d'attrito f^* pari a $0,004 \text{ ft}^2/\text{in}^2$, da cui $f = 0,576$.

Per il calcolo delle perdite di carico lato mantello, in termini di altezza di fluido, si applica la:

$$\Delta h_s = \frac{f G_s^2 d_s (n_{baffles} + 1)}{2 g \rho^2 d_e} \quad (3.34)$$

Da cui $\Delta h_s = 0,011 \text{ m acqua} \rightarrow 0,001 \text{ atm}$.

In definitiva si riscontrano condizioni largamente accettabili in termini di perdite di carico lato mantello, mentre lato tubi si nota che la situazione è sfavorevole; le perdite di carico lato tubi ammonterebbero, infatti, a circa 3 atm. In questo modo non ci sarebbe convenienza ad adottare un sistema a membrane piuttosto di un gorgogliamento diretto di CO₂ nel PBR.

3.2.2 Saturazione mediante colonna a bolle

Nella ricerca di un sistema efficace volto a saturare di anidride carbonica la corrente acquosa diretta al PBR, si è vagliata la possibilità di realizzare un saturatore tipo colonna a bolle. Nel caso in esame, la fase gassosa consiste in una *stream* di *flue gas* proveniente da una centrale termoelettrica dell'impianto, mentre la corrente liquida è costituita dalle *wastewater*, che per semplicità di calcolo sono assimilate ad acqua pura.

Il sistema nel suo complesso si può schematizzare come in Figura 3.5, dove le due fasi procedono in equicorrente.

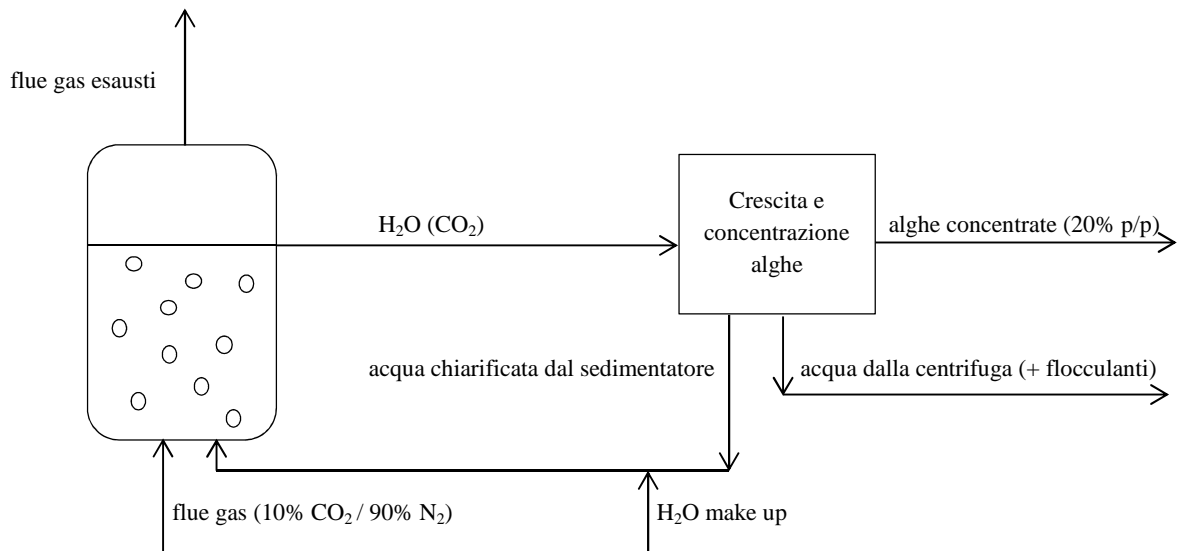


Figura 3.5. Rappresentazione schematica del sistema di saturazione mediante colonna a bolle.

Al fine della progettazione della colonna a bolle, è necessario stabilire a priori un valore sensato delle portate delle due fasi in ingresso. Nota la concentrazione massima di CO₂ in acqua a temperatura e pressione ambiente (25°C e 1 atm), pari a 0,15 kg/m³, si è deciso di alimentare al saturatore una portata d'acqua che garantisca in condizioni ideali di assorbire il quantitativo di CO₂ stechiometricamente richiesto al PBR: avendo fissato una produzione algale pari a 1633,33 kg/h, sono necessari a tal scopo 3245 kg/h di CO₂. Si calcola così, escludendo qualsiasi resistenza al *mass transfer*, che sono necessari 21636 m³/h d'acqua. Questa portata volumetrica è stata quindi considerata come condizione operativa per la fase liquida in ingresso della colonna a bolle. Per quanto concerne la fase gas, si è considerato di alimentare una corrente di *flue gas* contenente il doppio di CO₂ rispetto allo stechiometrico,

cioè 3500 kg/h di CO₂, ovvero 19444 m³/h di portata complessiva di *flue gas* ($\rho_{\text{CO}_2} = 1,8$ kg/m³ a 1 atm e 25°C). Non conoscendo a priori le perdite di carico associate al sistema a bolle, si è assunto in prima analisi di alimentare il gas a pressione atmosferica, valutando in un secondo momento le condizioni effettive di immissione in colonna secondo una procedura iterativa.

3.2.2.1 Prima iterazione

Imponendo una velocità superficiale al gas (u_G), consona a sistemi come quello in esame (Sundstrom e Klei, 1979), pari a 0,1 m/s, è possibile ricavare la sezione totale della colonna:

$$A_{tot} = \frac{Q_G}{u_G} = 54 \text{ m}^2 \quad (3.35)$$

Di conseguenza il diametro della colonna è pari a $d_t = 8,29$ m.

Si assume di dotare il sistema di un distributore di gas a piastra (piatto) perforata, come quello riportato in Figura 3.6.



Figura 3.6. Sistema di un distributore di gas a piastra (piatto) perforata.

Si può assumere un'area del piatto pari al 75% della sezione totale della colonna:

$$A_{piatto} = 0,75A_{tot} = 40,5 \text{ m}^2 \quad (3.36)$$

e, nell'ipotesi che l'area aperta del piatto (A_h) sia pari al 30%, si deduce che:

$$A_h = 0,3A_{piatto} = 12,15 \text{ m}^2 \quad (3.37)$$

Nella valutazione del diametro medio delle bolle (d_b), si fa riferimento alla relazione (Kumar *et al.*, 2011):

$$d_b(\text{cm}) = 0,376Q_f^n \quad (3.38)$$

dove:

Q_f = portata volumetrica per foro, cm³/s/foro

n = esponente empirico, variabile tra 0,2 e 1.

Tale espressione vale per diametri dei fori di almeno 3 mm e per $Q_f > 0,28$ m³/h/foro.

Stabilita quindi la Q_f minima (per questioni di *mass transfer*, infatti, è conveniente realizzare bolle di ridotte dimensioni), pari a 0,281 m³/h/foro, si ricavano $N_{\text{fori}} = 69197$. Di conseguenza

l'area di un singolo foro (A_{foro}), nota A_h , è pari a $1,75 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, a cui è associato un diametro di orifizio pari a $d_f = 1,49 \text{ cm}$.

Dalla (3.38) inoltre, con $n=0,2$, si determina un diametro medio delle bolle pari a $0,899 \text{ cm}$. Da tale valore è possibile stimare tramite opportuni grafici (Sundstrom e Klei, 1979), la velocità di risalita delle bolle (v_b). Nel caso in esame risulta pari a circa 24 cm/s .

Altra grandezza importante nei sistemi bifase liquido-gas è il *gas holdup* (ε_G), definito come la frazione volumetrica del sistema occupata dal gas. Per colonne a bolle si fa riferimento alla relazione di (Akida e Yoshida, 1974):

$$\frac{\varepsilon_G}{(1-\varepsilon_G)^4} c_1 = \left(\frac{gd_t^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{1/8} \left(\frac{gd_t^3}{\nu_L} \right)^{1/12} \left(\frac{u_G}{\sqrt{gd_t}} \right) \quad (3.39)$$

dove σ è la tensione interfacciale liquido-gas (assunta per semplicità pari a quella acqua-aria, cioè $0,07275 \text{ N/m}$), c_1 è una costante empirica (pari a $0,2$ per l'acqua) e ρ_L e ν_L sono rispettivamente la densità (1000 kg/m^3) e la viscosità cinematica dell'acqua ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$). Nel caso in esame ε_G risulta pari a $0,384$.

Nota ε_G , è possibile determinare la velocità effettiva del liquido (v_L):

$$v_L = \frac{Q_L}{A_{\text{tot}} (1-\varepsilon_G)} \quad (3.40)$$

Dalla (3.40) si ricava un valore di v_L pari a $0,18 \text{ m/s}$.

Nella valutazione del *mass transfer*, ciò che effettivamente influenza lo scambio di materia è la velocità relativa tra le bolle e il liquido (v_r); in tal caso risulta:

$$v_r = v_b - v_L = 0,06 \text{ m/s} \quad (3.41)$$

Il numero di Reynolds associato alle bolle (Re_b) prende in considerazione per l'appunto tale velocità relativa e risulta ($\mu_L = \text{viscosità dell'acqua} = 10^{-3} \text{ Pa s}$):

$$Re_b = \frac{v_r d_b \rho_L}{\mu_L} = 539,4 \quad (3.42)$$

La letteratura offre, in base al valore di Re_b , diverse correlazioni per determinare in modo preciso la velocità delle bolle, in precedenza stimata in modo approssimato tramite un grafico (Sundstrom e Klei, 1979). Nelle condizioni di Re_b tra 300 e 4000 vale la correlazione di Mendelson:

$$v_b = \left[\frac{2\sigma}{d_b \rho_L} + \frac{gd_b}{2} \right]^{1/2} \quad (3.43)$$

Da tale espressione si ottiene una velocità delle bolle di $24,54 \text{ m/s}$.

Si può notare come la stima di v_b per via grafica avesse portato ad un valore prossimo a questo. La velocità relativa “corretta” risulta pertanto 0,0654 m/s, a cui è associato un Re_b pari a 587,9.

Per la valutazione del *mass transfer*, si assume resistenza nulla in fase gas. Pertanto il flusso di materia si può rappresentare come in Figura 3.7:

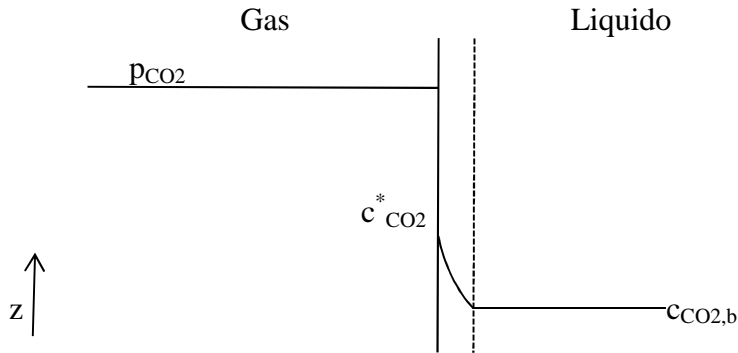


Figura 3.7. Rappresentazione del mass transfer nel sistema a bolle.

dove:

p_{CO_2} = pressione parziale di CO_2 in fase gas, atm;

$c^*_{CO_2}$ = concentrazione CO_2 all'interfaccia, lato liquido, g/l;

$c_{CO_2,b}$ = concentrazione CO_2 nel *bulk*, lato liquido, g/l.

Assunta la composizione dei *flue gas* al 10% molare di CO_2 , alla pressione totale di 1 atm, p_{CO_2} è pari a 0,1 atm. Considerando le condizioni diluite del sistema, si descrive l'equilibrio gas-liquido mediante la legge di Henry, rappresentata dall'equazione (3.15). Di conseguenza, $c^*_{CO_2} = 0,0034$ mol/l, corrispondenti a 0,15 g/l.

Per la valutazione del coefficiente di scambio di materia lato liquido (k_L), la letteratura offre diverse correlazioni per le colonne a bolle, ciascuna a un differente *range* di Re_b . Nelle condizioni in esame ($10 < Re_b < 1000$) vale la:

$$Sh = \frac{k_L d_b}{D_L} = 1,13 \left(1 - 2,9 Re_b^{-1/2} \right)^{1/2} Pe^{1/2} \quad (3.44)$$

dove $Pe = (v_r d_b / D_L) = 299972$ (D_L è il coefficiente di diffusione di CO_2 in acqua e vale $1,96 \cdot 10^{-9}$ m²/s)⁹. Di conseguenza $Sh = 580,7$ e k_L è pari a $1,28 \cdot 10^{-4}$ m/s.

Per il dimensionamento della colonna a bolle, basato sull'analisi del *mass transfer*, è richiesta la risoluzione simultanea delle equazioni (3.16) e (3.18), che rappresentano rispettivamente i bilanci di materia relativi alla fase liquida e a quella gassosa. Necessaria a tal scopo è la determinazione di a_L e a_G . Il primo è dato dal rapporto tra l'area dell'interfaccia liquido-gas e il volume di liquido, esprimibile come:

⁹ (Perry e Green, 2008).

$$a_L = \frac{6\varepsilon_G}{(1-\varepsilon_G)d_b} \quad (3.45)$$

il secondo è invece dato dal rapporto tra l'area dell'interfaccia liquido-gas e il volume di gas ed è definito da:

$$a_G = \frac{6}{d_b} \quad (3.46)$$

Nel caso in esame, si ottengono $a_L = 416 \text{ m}^2/\text{m}^3$ e $a_G = 667,4 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Nei bilanci compare inoltre la velocità, in un caso della fase liquida, nell'altro caso della fase gas. Essa corrisponde alla velocità effettiva, già calcolata per la fase liquida, mentre per la fase gas risulta $v_G = u_G/\varepsilon_G = 0,26 \text{ m/s}$.

Dalla risoluzione simultanea dei due bilanci di materia si ricava che a 9 m di altezza la concentrazione di CO_2 nel *bulk* del liquido raggiunge un valore pari a $0,0775 \text{ kg/m}^3$. Data una portata di liquido pari a $21636 \text{ m}^3/\text{h}$, il sistema così progettato riesce ad assorbire in fase liquida circa 1677 kg/h di CO_2 , circa la metà di quella immessa nel sistema. Dimensionando in tal modo il sistema, risultano necessari per la produzione algale stabilita due sistemi a bolle in parallelo, operanti nelle condizioni prestabilite. L'altezza di 9 m è stata selezionata considerando 10 m come altezza massima ammissibile. Il valore prescelto consente inoltre di realizzare una colonna a bolle con *aspect ratio* (altezza/diametro) maggiore di 1, condizione maggiormente riscontrata in letteratura.

È possibile quindi determinare le perdite di carico necessarie per il gorgogliamento della fase gas. Esse comprendono il contributo associato all'attraversamento della piastra forata e quello relativo al battente di liquido in colonna. Le prime possono essere stimate dalle relazioni valide per i piatti di colonne di distillazione, in particolare dalla relazione:

$$\Delta P_f = \frac{1}{2} \rho_G \left(\frac{v_h}{C_h} \right)^2 \quad (3.47)$$

dove ρ_G è la densità della miscela gassosa (pari a $1,21 \text{ kg/m}^3$), v_h è la velocità del gas attraverso i fori (pari a $Q_G/A_{\text{foro}} = 0,45 \text{ m/s}$) e C_h è il coefficiente d'efflusso (nel caso in esame si è assunto pari a 0,92). Il risultato è un valore di ΔP_f irrilevante, a causa della bassa velocità del gas. Le perdite di carico associate al battente di liquido, che è pari a 9 metri d'acqua, risultano $0,87 \text{ atm}$. Di conseguenza la pressione a cui è necessario inviare il gas in colonna è pari a $1,87 \text{ atm}$, un valore sulla base del quale si itera la procedura di calcolo appena sviluppata, per determinare il corretto dimensionamento della colonna a bolle.

3.2.2.2 Seconda iterazione

Nelle effettive condizioni di immissione dei gas nella colonna a bolle (25 °C e 1,87 atm), la portata volumetrica complessiva dei *flue gas* risulta pari a $Q_G = 10385,76 \text{ m}^3/\text{h}$ (la portata massiva di CO_2 rimane invariata, ma la sua densità è maggiore del caso precedente, in particolare è pari a $3,37 \text{ kg}/\text{m}^3$). Al fine di mantenere una sezione della colonna simile al caso precedente, si impone una velocità superficiale del gas pari a $0,05 \text{ m}/\text{s}$ (comunque rientrante nel *range* di valori tipici per colonne a bolle).

Dalla definizione di velocità superficiale si ricava:

$$A_{tot} = \frac{Q_G}{u_G} = 57,7 \text{ m}^2 \quad (3.48)$$

e quindi un diametro della colonna $d_t = 8,57 \text{ m}$.

Se si assume, come in precedenza, un'area del piatto pari al 75% della sezione totale della colonna, ed un'*open area* della piastra tipica dei sistemi in esame pari al 30%, si calcola $A_{piatto} = 43,27 \text{ m}^2$ e $A_h = 12,98 \text{ m}^2$.

Nella valutazione del diametro medio delle bolle (d_b), si fa ancora riferimento alla relazione di Kumar. Stabilita come in precedenza la Q_f minima pari a $0,281 \text{ m}^3/\text{h}/\text{foro}$, si ricava un numero complessivo di fori pari a 36960. Di conseguenza l'area di un singolo foro (A_{foro}), nota A_h , è pari a $3,51 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, a cui è associato un diametro di orifizio pari a $d_f = 2,11 \text{ cm}$.

Dalla (3.38) inoltre, con $n=0,2$, si determina un diametro medio delle bolle pari a $0,899 \text{ cm}$. Da tale valore è possibile stimare tramite opportuni grafici, la velocità di risalita delle bolle (v_b), che risulta pari a circa $24 \text{ cm}/\text{s}$. Inoltre, il *gas holdup* ε_G risulta pari a $0,31$.

Nota ε_G , è possibile determinare attraverso l'equazione (3.40) la velocità effettiva del liquido (v_L): nel caso in esame risulta pari a $0,15 \text{ m}/\text{s}$.

Nella valutazione del *mass transfer* tra le fasi, ciò che effettivamente influenza lo scambio di materia è la velocità relativa tra le bolle e il liquido (v_r), che in questo caso è pari a $0,09 \text{ m}/\text{s}$. Il numero di Reynolds associato alle bolle (Re_b) prende in considerazione per l'appunto tale velocità relativa e risulta pari a $809,1$.

Per determinare in modo preciso la velocità delle bolle, si applica nuovamente la correlazione di Mendelson (equazione 3.43), che restituisce un valore di v_b pari a $24,54 \text{ m}/\text{s}$.

Si noti che questo valore è molto vicino a quello assunto dal grafico. La velocità relativa "corretta" risulta pertanto $0,0954 \text{ m}/\text{s}$, a cui è associato un Re_b pari a $857,6$.

Si ripercorre il calcolo presentato nel paragrafo precedente per il *mass transfer*.

In questo caso p_{CO_2} è pari a $0,187 \text{ atm}$, da cui, applicando la legge di Henry, si calcola $c_{\text{CO}_2}^* = 0,00636 \text{ mol}/\text{l}$, corrispondenti a $0,28 \text{ g}/\text{l}$.

Per la valutazione del coefficiente di scambio di materia lato liquido (k_L) si applica ancora l'equazione (3.44), dove $Pe = 437974$. Di conseguenza Sh risulta pari a 710 e k_L è pari a $1,55 \cdot 10^{-4} \text{ m}/\text{s}$.

A questo punto si risolvono simultaneamente le equazioni (3.16) e (3.18), dove la velocità effettiva per la fase liquida è $v_L = 0,15$ m/s, quella per la fase gas risulta $v_G = u_G/\varepsilon_G = 0,16$ m/s e le superfici specifiche a_L e a_G sono pari rispettivamente a $299,85$ m²/m³ e $667,4$ m²/m³ (equazioni 3.45 e 3.46).

Dalla risoluzione simultanea dei due bilanci di materia si osserva come a 9 m di altezza la concentrazione di CO₂ nel *bulk* del liquido raggiunga un valore pari a $0,1023$ kg/m³. Data una portata di liquido pari a 21636 m³/h, il sistema così progettato riesce ad assorbire in fase liquida circa 2213 kg/h di CO₂, circa il 65% di quella immessa nel sistema. Pertanto anche in questo caso, dimensionando in tal modo il sistema, risultano necessari per la produzione algale stabilita due sistemi a bolle in parallelo, operanti nelle condizioni prestabilite¹⁰.

Si noti che un sistema come quello progettato invia al PBR una quantità di CO₂ superiore a quella stechiometrica. Ciò è accettabile poiché consente di mantenere condizioni di funzionamento in cui il substrato CO₂ non è limitante. In ogni caso si può pensare di progettare un sistema di captazione dei gas in uscita dal PBR (che è sì un *raceway pond*, ma dotato di copertura) che ricircoli l'anidride carbonica alla colonna a bolle;

In definitiva, il sistema di assorbimento della CO₂ prevede, alla luce dell'analisi precedente, due colonne a bolle in parallelo, ciascuna avente un diametro di $8,57$ m e un'altezza di 10 m (9 m di liquido più 1 m sovrastante per favorire il recupero del gas a valle). L'*aspect ratio* risultante è $H/D = 1,17$, valore ritenuto idoneo per sistemi a bolle. La portata d'acqua che complessivamente alimenta il saturatore è pari a 43272 m³/h.

Per la valutazione del costo delle due apparecchiature installate, si fa riferimento alla correlazione di Guthrie per recipienti in pressione, colonne e reattori (Douglass, 1988):

$$Installed\ Cost, \$ = \left(\frac{M\&S}{280}\right) 101,9D^{1,066}H^{0,802}(2,18 + F_c) \quad (3.49)$$

dove:

M&S = indice di Marshall & Swift, attualmente pari a 1536 (fine 2011¹¹).

D = diametro colonna (in ft).

H = altezza colonna (in ft).

F_c = fattore di correzione = F_mF_p. Poiché la pressione d'esercizio è inferiore a 50 psi e il materiale adoperato è acciaio al carbonio, F_c è pari a 1 .

Da ciò deriva che il costo di installazione di una singola colonna è pari a 1023800 \$. Pertanto, alle due colonne a bolle installate è associato un costo di 2047600 \$.

¹⁰ In realtà, la pressione del gas varia da $1,87$ atm alla base delle colonne, a 1 atm alla testa, e quindi la situazione reale è intermedia tra quelle dei due calcoli effettuati.

¹¹ Tale valore risulta il più recente che si sia riscontrato. Valori relativi al 2013, comunque, si discosterebbero in maniera trascurabile dall'indice considerato.

Per garantire una maggiore economicità del sistema, si considera l'eventualità di realizzare un'unica colonna a bolle in grado di processare le portate totali di liquido e gas richieste, piuttosto che due apparecchiature in parallelo. In tal modo, per ragioni di economia di scala, si perviene ad un risparmio in termini di costo d'installazione. Infatti, mantenendo intatte le condizioni operative precedentemente enunciate e riducendo il sistema ad un'unica colonna, si perviene ad un diametro d_t pari a 12,12 m. In questo modo i costi del sistema installato (una colonna di diametro 12,12 m e altezza 10 m) scenderebbero a 1405600 \$, pari a circa il 69% degli oneri imputabili a due colonne di egual altezza e diametro pari a 8,57 m. La convenienza economica dell'unica colonna è in contrasto tuttavia con la fattibilità tecnica del sistema. Infatti, con un solo grande saturatore, risulterebbe un *aspect ratio* di 0,82, in disaccordo con quanto la letteratura consiglia per i sistemi in esame ($H/D > 1$).

D'altro canto, nella presente situazione è necessario realizzare un'apparecchiatura la cui funzione sia analoga a quella delle normali colonne a bolle, ma si riferisca a condizioni operative non convenzionali. Pertanto risulta accettabile considerare in questa sede la realizzazione di un sistema a bolle con *aspect ratio* inferiore ad 1, sebbene la letteratura consigli diversamente per impianti convenzionali.

3.2.3 Saturazione mediante colonna d'assorbimento a corpi di riempimento

Sulla base dei risultati ottenuti con la colonna a bolle, si propone un confronto con un sistema alternativo. In particolare si discute l'efficienza di saturazione d'acqua con CO_2 da parte di una colonna di assorbimento a corpi di riempimento che, si presume, possa garantire migliori prestazioni rispetto a una semplice colonna a bolle. Per realizzare un confronto equo tra i due sistemi, si mantengono per la *packed column* le condizioni operative della colonna a bolle (vale a dire le portate complessive della colonna progettata), così come gli obiettivi di assorbimento, cioè una portata complessiva di gas pari a 38888 m^3/h , una portata della fase liquida di 43272 m^3/h e un assorbimento della CO_2 in ingresso pari al 65%.

Tale sistema è raffigurato in Figura 3.8.

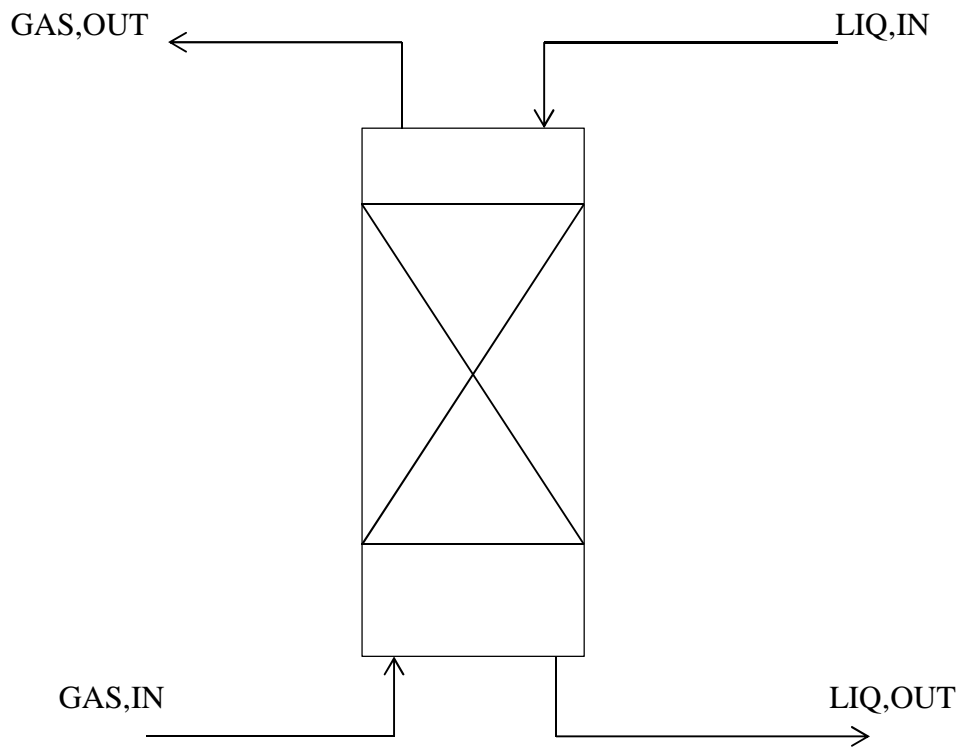


Figura 3.8. Rappresentazione schematica del sistema d'assorbimento a corpi di riempimento.

In Tabella 3.6 si riportano le condizioni operative associate alle quattro correnti, considerando come detto un assorbimento di CO_2 del 65%.

Tabella 3.6. Condizioni operative (in termini molari) associate alle due correnti in ingresso e alle due in uscita dalla colonna.

Corrente	Portata totale (kmol/h)	Acqua (kmol/h)	CO_2 (kmol/h)	N_2 (kmol/h)
GAS,IN	1591	-	159,1	1431,9
GAS,OUT	1487,585	-	55,685	1431,9
LIQ,IN	2404000	2404000	-	-
LIQ,OUT	2404103,415	2404000	103,415	-

Al fine di effettuare un *design* di massima della colonna di assorbimento per verificare la fattibilità tecnica del sistema, si è impostato un approccio semplificato.

In particolare si considerano le portate molari di corrente gassosa e liquida (rispettivamente G e L) costanti lungo la colonna, ritenendo sufficientemente ridotte le frazioni molari del componente di riferimento (CO_2) nelle fasi in cui si ripartisce.

Per le condizioni di equilibrio si assume valida la legge di Henry:

$$y^* = mx \quad (3.50)$$

Poiché y ed x sono le frazioni molari, m risulta pari a $1,64 \cdot 10^3$.

È possibile rappresentare (Figura 3.9) la curva di esercizio e quella di equilibrio associate al sistema in esame.

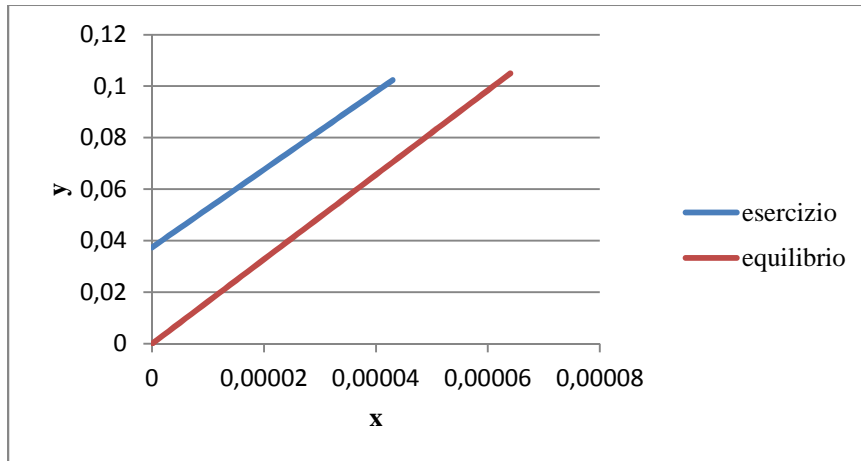


Figura 3.9. Curva di esercizio e curva di equilibrio del sistema in esame.

Si può notare come la retta di esercizio sia compresa tra i punti (x_e, y_u) e (x_u, y_e) , dove con e ed u si intende rispettivamente ingresso e uscita dalla colonna. Nello specifico: $x_e = 0$, $x_u = 4,3 \cdot 10^{-5}$, $y_e = 0,1$ e $y_u = 0,0374$. L'equazione della retta d'esercizio assume nel complesso la seguente forma:

$$y = \frac{L}{G}x + y_u \quad (3.51)$$

dove $L/G \approx \text{costante} \approx 1511$ (moli liquido)/(moli gas).

Per l'individuazione delle condizioni della CO_2 all'interfaccia rispetto alle composizioni di *bulk* (sia nel gas, sia nel liquido), è necessario definire la retta di pendenza $-k_x/k_y$ (dove k_x e k_y sono rispettivamente il coefficiente di *mass transfer* lato liquido e gas). Questa, ad ogni coppia $(x, y)_{\text{bulk}}$ individuata nella retta di esercizio, consente di associare le corrispondenti $(x, y)_{\text{intf}}$, secondo la teoria dei due film. Considerando la resistenza in fase gas trascurabile rispetto a quella in fase liquida, tale retta ha pendenza nulla: di conseguenza $y_{\text{bulk}} = y_{\text{intf}}$.

A partire da tali condizioni, è possibile procedere al dimensionamento della colonna.

3.2.3.1 Diametro della colonna

Per il calcolo del diametro della colonna, si esegue la procedura descritta da Eckert. Riferendosi al fondo colonna, le condizioni di portata massiva e densità delle due correnti sono definite in Tabella 3.7.

Tabella 3.7. Condizioni delle correnti al fondo colonna.

Corrente	Portata massiva (kg/s)	Densità, (kg/m ³)
GAS,IN	$G_p = 7,51$	$\rho_g = 1,21$
LIQ,OUT	$L_p = 12021$	$\rho_l = 1000$

Da tali condizioni è possibile determinare il parametro di flusso, F_{lv} :

$$F_{lv} = \frac{L_p}{G_p} \sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_l}} = 55,7 \quad (3.52)$$

Si può notare come tale valore sia estremamente elevato rispetto a quanto normalmente si riscontra in sistemi convenzionali. Pertanto è possibile dedurre già a questo punto che il diametro richiesto per tale sistema risulterà elevato.

Per il calcolo di K_{fl} non è possibile sfruttare il diagramma di Eckert, in quanto il valore del parametro di flusso è fuori scala. Si ricorre pertanto all'espressione analitica fornita da Bolles e Fair (Guarise, 2000):

$$K_{fl} = \exp\left(\sum_{i=0}^4 a_i \chi^i\right) \quad (3.53)$$

$$\chi = 2 + \log F_{lv} \quad (3.54)$$

dove:

$$a_0 = -1,51633; a_1 = 0,042546; a_2 = -0,250626; a_3 = -0,248388; a_4 = 0,0456585.$$

Si ottiene così K_{fl} pari a 0,000115.

Per determinare la portata ponderale di gas per unità di sezione della colonna corrispondente alla condizione di *flooding*, $(G_p/A)_f$, è sufficiente ricorrere all'espressione fornita da Eckert (semplificata, poiché il liquido in questione è acqua):

$$\left(\frac{G_p}{A}\right)_f = \sqrt{\frac{K_{fl} g \rho_g \rho_l}{C_f}} \quad (3.55)$$

dove C_f è il parametro del riempimento. Per realizzare la colonna con un riempimento relativamente economico, si impiegano anelli Pall in metallo, di dimensione nominale pari a

50 mm. A ciò corrisponde un C_f di 66 m^{-1} . Di conseguenza $(G_p/A)_f$ risulta pari a $0,145 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Assegnando un K_5 (rapporto tra velocità effettiva del vapore e quella in condizioni di *flooding*) pari a 0,8, si ricava una portata massiva di gas (per unità di superficie) effettiva di $0,116 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Tale risultato consente di determinare la sezione della colonna a riempimento che deriva dal dimensionamento, pari a:

$$A = \frac{G_p}{\left(\frac{G_p}{A}\right)_f} = 64,74 \text{ m}^2 \quad (3.56)$$

A questa sezione corrisponde un diametro di progetto di 9,1 m. A scopo cautelativo, si assume un diametro effettivo di 10 m e si procede alla verifica.

3.2.3.2 Verifica diametro colonna

Al diametro prescelto per il *design* della colonna corrisponde una sezione pari a 75 m^2 . Questa condizione comporta una velocità superficiale del gas pari a $0,08 \text{ m/s}$, nettamente inferiore ai valori raccomandati (almeno 1 m/s). Ciò è legato all'aver selezionato un diametro di notevoli dimensioni, che risulta comunque necessario per far fronte al *flooding*.

Nota la portata ponderale di gas, è possibile valutare G_p/A , che risulta pari a $0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Tale valore, se rapportato a quello di *flooding*, restituisce un K_5 di 0,69, inferiore al valore massimo ammissibile prestabilito. Elevando al quadrato il valore di K_5 appena determinato, si ricava il rapporto K/K_{fn} , pari a 0,48. Da ciò è possibile dedurre il valore di K , corrispondente a $5,52 \cdot 10^{-5}$. Tale valore, unito alla conoscenza di $F_{1,v}$, consente di ricavare le perdite di carico in colonna, per unità di lunghezza del riempimento ($\Delta P/Z$). Risultando i valori di K e $F_{1,v}$ fuori scala rispetto al diagramma di Eckert, è necessario determinare analiticamente le perdite di carico, avvalendosi delle seguenti equazioni:

$$K = 10^{-4} \exp\left(\sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 c_{i,j} q^i \chi^j\right) \quad (3.57)$$

$$q = 2 - \log 83,3 + \log \frac{\Delta P}{Z} \quad (3.58)$$

Con i seguenti valori dei coefficienti (Guarise, 2000):

$$c_{0,0} = 1,3883; c_{0,1} = -0,04798; c_{0,2} = -0,08628;$$

$$c_{1,0} = 4,25883; c_{1,1} = 0,71369; c_{1,2} = -0,62510;$$

$$c_{2,0} = -0,75140; c_{2,1} = -0,25461; c_{2,2} = 0,17193;$$

Da tali correlazioni si deduce un $\Delta P/Z$ pari a $143 \text{ mmH}_2\text{O/m}$. Tale condizione è sicuramente superiore a quella di *loading* (pari a circa $40 \text{ mmH}_2\text{O/m}$).

A tale verifica si può aggiungere quella relativa alla portata minima di bagnatura (MWR). In particolare, per riempimenti di dimensione nominale inferiore a 75 mm, la condizione da rispettare è la seguente:

$$WR = \frac{L_v/A}{a} > MWR = 0,08 \frac{\text{m}^3}{\text{m h}} \quad (3.59)$$

dove L_v è la portata volumetrica della corrente liquida, A è la sezione della colonna ed a la superficie specifica del riempimento considerato (pari a $115 \text{ m}^2/\text{m}^3$). Nel caso in esame WR è pari a $5 \text{ m}^3/\text{m h}$, ben superiore alla MWR: pertanto la condizione di bagnatura è ampiamente rispettata.

3.2.3.3 Altezza riempimento e costo apparecchiatura installata

Determinato il diametro della colonna, è possibile procedere con il dimensionamento della stessa, valutando l'altezza del riempimento (Z), in grado di soddisfare le specifiche precedentemente espresse.

In particolare, Z può essere espressa come segue:

$$Z = HTU_L * NTU_L \quad (3.60)$$

dove HTU ed NTU sono nell'ordine l'altezza e il numero di unità di scambio. Il pedice L suggerisce che tale indagine sarà effettuata considerando come fase di riferimento la fase liquida, dove, come detto, consideriamo concentrate tutte le resistenze al *mass transfer*.

Per il calcolo di HTU_L , si sfrutta la correlazione proposta da Bolles e Fair:

$$HTU_L = 0,305\phi C_{fl}(0,33Z)^{0,15} Sc_L^{0,5} \quad (3.61)$$

dove:

$Sc_L = \mu_L/\rho_L D_L$, pari in questo caso a 510.

C_{fl} è un parametro empirico del modello, pari nelle condizioni in esame a 0,74.

ϕ è un altro parametro empirico del modello, dipendente dal valore della portata ponderale di liquido per unità di sezione. Poiché quest'ultimo valore è ben superiore al valore massimo considerato nelle tabelle a disposizione, è stato necessario effettuare un'estrapolazione dei dati di letteratura, ricavando un valore di ϕ pari a 0,31.

Si può notare come per il calcolo di HTU_L sia necessaria la conoscenza di Z , incognita del nostro studio: è richiesta pertanto, una volta determinato NTU_L , una procedura iterativa.

Per la valutazione di NTU_L è sufficiente risolvere il seguente integrale:

$$NTU_L = \int_{x_u}^{x_e} \frac{dx}{x-x^*} = \int_{x_e}^{x_u} \frac{dx}{x^*-x} = 2,04 \quad (3.62)$$

La risoluzione di tale integrale è semplificata dall'aver considerato $k_y \gg k_x$, rendendo in tal modo orizzontale la retta per rilevare le condizioni di interfaccia.

La procedura, come detto iterativa, restituisce un valore di Z pari a 3,2 m.

Per la valutazione del costo dell'apparecchiatura installata, si fa riferimento alla correlazione di Guthrie per recipienti in pressione, colonne e reattori, già usata per il sistema a bolle:

$$Installed Cost, \$ = \left(\frac{M\&S}{280}\right) 101,9D^{1,066}H^{0,802}(2,18 + F_c) \quad (3.63)$$

L'espressione restituisce un valore pari a 488800 \$, ben inferiore ai costi da sostenere per il sistema a bolle.

3.2.3.4 Conclusioni

In definitiva, il *design* della colonna di assorbimento a corpi di riempimento suggerisce, per gli scopi precedentemente illustrati, un sistema avente diametro di 10 m e un riempimento alto 3,2 m. Come affermato in precedenza, esso è in grado di soddisfare le stesse prestazioni (in termini di specifiche di assorbimento) della colonna a bolle dimensionata in precedenza.

Una *packed column* così dimensionata non è ovviamente adatta a sistemi convenzionali di assorbimento. Tuttavia, per il caso in esame, la colonna di assorbimento a riempimento deve semplicemente svolgere il ruolo di saturatore di CO₂, funzione per la quale sono considerate accettabili geometrie e dimensioni come quelle appena ricavate. Il sistema d'assorbimento può infatti risultare simile ad una torre di raffreddamento, per la quale sono accettabili le predette geometrie. Di conseguenza, il sistema a riempimento, rispetto a quello a bolle, presenta una migliore efficienza di *mass transfer* (dettato da una minore altezza rispetto al sistema a bolle). Risulta pertanto preferibile alla precedente alternativa.

D'altro canto, lo stesso sistema a riempimento è vincolato ad operare con portate di acqua estremamente elevate, per via della limitata solubilità della CO₂ in acqua.

L'enorme quantitativo d'acqua necessario per la solubilizzazione dell'anidride carbonica, poi inviato al PBR, comporta un tempo di residenza nello stesso assai ridotto (addirittura inferiore a mezza giornata). Infatti, nota la sezione del PBR, associata ad una profondità tipica dello stesso di qualche decina di centimetri, il volume del reattore, o almeno un suo ordine di grandezza, è praticamente stabilito a priori (da cui, nota la portata, si ricava immediatamente il tempo di residenza).

Per ragioni cinetiche, ciò non consente il raggiungimento della produzione algale richiesta.

In aggiunta, i costi di pompaggio associati a tali portate risultano insostenibili.

Di conseguenza, il sistema di saturazione mediante assorbimento a corpi di riempimento, pur risultando il più efficiente fra quelli esplorati, non è idoneo al caso in esame, e tale resterà finché non si troverà una tecnologia capace di aumentare significativamente la concentrazione di CO₂ in soluzioni acquose compatibili con le microalghe.

Resta quindi come unica possibilità tecnicamente fattibile quella di gorgogliare i fumi di combustione direttamente nel PBR. Pertanto, lo schema a blocchi definitivo della sezione di produzione risulta quello di Figura 3.10.

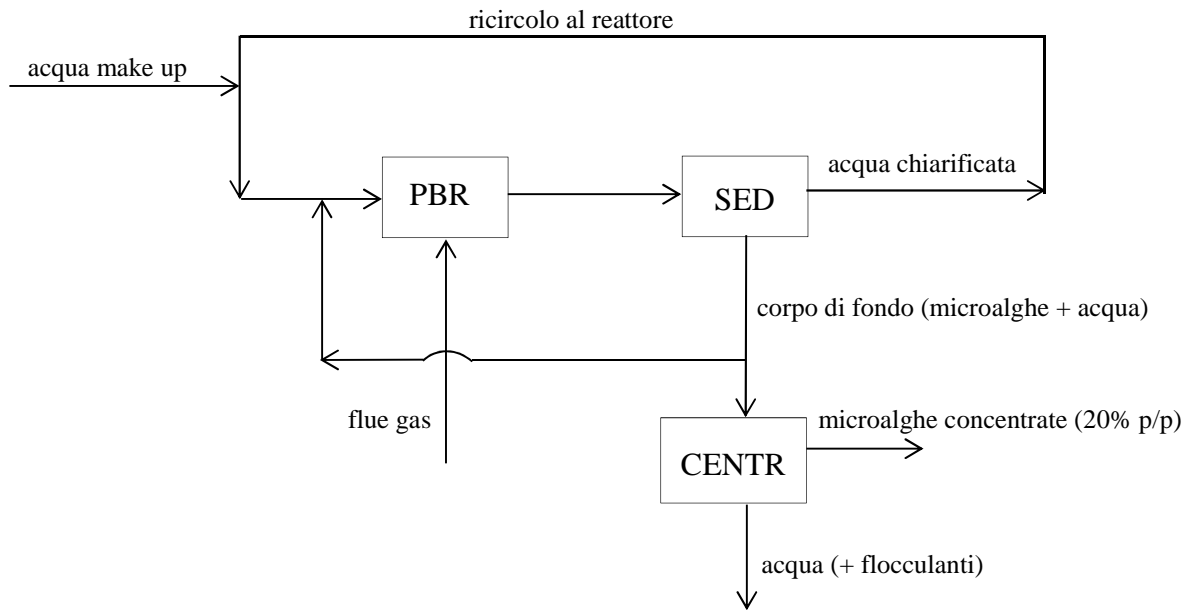


Figura 3.10. Schema a blocchi definitivo della sezione di produzione, con gorgogliamento diretto dei flue gas nel reattore.

Per una descrizione esaustiva di questo schema si rimanda al paragrafo 3.1.2.

3.2.4 Gorgogliamento dei fumi nel PBR

L'insufflazione diretta nel reattore di una corrente di fumi può essere realizzata, ad esempio, con il sistema illustrato in Figura 3.11.

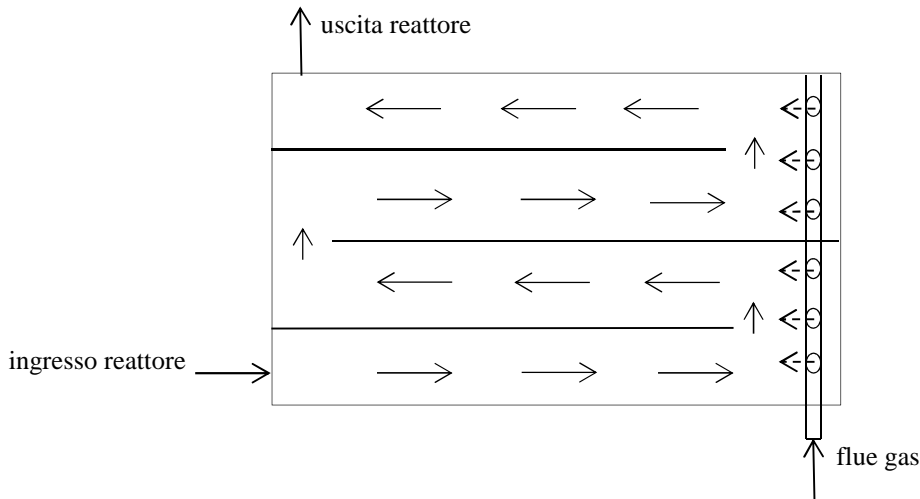


Figura 3.11. Layout del PBR con bubbling diretto di flue gas.

Ad una estremità del PBR, il quale prevede un circuito interno a canali percorsi dalla sospensione algale, viene installato un tubo forato di insufflaggio dei flue gas, che gorgogliano nell'ambiente di reazione, in condizioni tali da garantire lungo il percorso l'assorbimento della CO₂ necessaria a produrre 1633,33 kg/h di biomassa. Si ricordi che la

copertura prevista nel sistema *closed pond* consente di mantenere la CO₂ a contatto col liquido.

Ipotizzando un'efficienza di cattura della CO₂ pari al 66,7%, è necessario alimentare in ingresso al reattore una portata di anidride carbonica di 4868,14 kg/h (lo stechiometrico è pari a 3245,43 kg/h). Se la frazione molare di CO₂ nel *flue gas* è del 10%, si devono alimentare 27873,37 kg/h di azoto. Nell'ottica di effettuare l'analisi economica di un processo che richieda tale sistema di alimentazione, i *flue gas* vengono considerati come fonte "illimitata" di CO₂.

Questa soluzione, rispetto ai casi di saturazione dell'acqua con CO₂, presenta lo svantaggio di dover comprimere i *flue gas* ad una pressione tale da vincere le perdite di carico lungo il tubo forato; ma tali condizioni non sono molto più gravose rispetto al caso del saturatore a riempimento. In particolare sarà necessario che i gas raggiungano l'estremità opposta all'ingresso del tubo forato con una pressione residua sufficiente ad assicurare il gorgogliamento. In tal senso è stata stimata la necessità di vincere perdite di carico prossime ai 5 m d'acqua (valore cautelativo). Da ciò è possibile dedurre la potenza teorica (\dot{W}_{iso}) richiesta per una compressione adiabatica e reversibile (isoentropica), attraverso l'equazione:

$$\dot{W}_{iso} [W] = \frac{\gamma}{\gamma-1} P_1 Q_1 \left[\frac{P_2}{P_1}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (3.64)$$

dove:

$\gamma = c_p/c_v$, dove questi ultimi sono relativi alla miscela di *flue gas*; per il sistema in esame, γ è pari a 1,433;

P_1 = pressione di aspirazione del sistema di compressione, pari a 101325 Pa;

P_2 = pressione di mandata del sistema di compressione, pari a 150375 Pa;

Q_1 = portata in ingresso della miscela gassosa, pari a 7,52 m³/s.

Nel caso in esame \dot{W}_{iso} risulta pari a 319,5 kW.

Di conseguenza, noto il rendimento isoentropico del sistema di compressione (valore tipico: 0,9), la potenza effettiva richiesta (\dot{W}_{eff}) è pari a 355 kW.

Nel caso in esame la corrente gassosa viene compressa ad una pressione relativamente modesta, per cui si assume come sistema di compressione una turbosoffiante. Per valutare il costo di tale apparecchiatura installata, si ricorre all'equazione (3.65), valida per compressioni di massimo 10 psi (Peters e Timmerhaus, 1980):

$$IC_{blower} [\text{\$}] = \left(\frac{M\&S}{260} \right) 506 (Q_1 [ft^3/min])^{0,598} \quad (3.65)$$

dalla quale, nota Q_1 , si ricava un costo d'installazione pari a 974000 \$.

Se l'energia elettrica costa $C_{en.el.}$ [\$/kWh] e il motore elettrico ha efficienza $\eta_{mot.}$, il costo (OC_{blower}) di esercizio della soffiante è:

$$OC_{blower} [$/h] = C_{en.el.} \frac{\dot{W}_{eff}}{\eta_{mot}} \quad (3.66)$$

Poiché $C_{en.el.} = 0,060 \text{ \$/kWh}^{12}$ e η_{mot} vale tipicamente 0,9, il sistema di compressione presenta costi di esercizio pari a 23,67 \$/h.

A tali costi è da aggiungere la spesa associata al raffreddamento dei *flue gas*, dai 120°C riscontrabili a valle del recupero termico del calore di combustione in caldaia, fino 25°C (temperatura d'immissione della corrente gassosa al reattore).

Il carico termico associato allo scambiatore di calore è dato da:

$$Q = \dot{m}_{flue\ gas} c_{p,flue\ gas} (T_{in} - T_{out}) \quad (3.67)$$

dove:

$\dot{m}_{flue\ gas}$ = portata massiva di *flue gas*, pari a 32741 kg/h;

$c_{p,flue\ gas}$ = calore specifico a pressione costante dei *flue gas*, pari a 1,007 kJ/kg K;

T_{in} = temperatura d'ingresso allo scambiatore dei fumi, pari a 393,15 K;

T_{out} = temperatura di uscita dallo scambiatore dei fumi, pari a 298,15 K.

Di conseguenza Q è pari a 870 kW. Esprimendo la potenza in funzione della superficie di scambio (A), del coefficiente globale di scambio termico (U) e della forza motrice del processo (ΔT_{ml}):

$$Q = UA\Delta T_{ml} \quad (3.68)$$

è possibile ricavare una superficie di scambio di 85 m², considerando valori tipici di U per sistemi come quello in esame (200 W/m² K) e un ΔT_{ml} pari a 51,26 K,. Il predetto valore di ΔT_{ml} deriva dall'aver considerato come mezzo di raffreddamento acqua refrigerata, la quale si riscalda da 278 a 288 K. Infine è possibile calcolare la portata d'acqua richiesta per lo scambio termico, mediante la:

$$Q = \dot{m}_w c_{p,w} (T_{w,in} - T_{w,out}) \quad (3.69)$$

Si ottiene così una portata d'acqua pari a 74820 kg/h, ovvero 74,82 m³/h.

Dal valore della superficie di scambio è possibile calcolare il costo dello scambiatore installato, mediante la correlazione di Guthrie (Douglas, 1988):

$$IC_{HE} [\$] = \left(\frac{M\&S}{280}\right) 101,3(A[ft^2])^{0,65} (2,29 + F_C) \quad (3.70)$$

Poiché l'apparecchiatura è standard, F_C è pari a 1 e il costo complessivo risulta 153794 \$.

Infine si valuta il costo di esercizio dello scambiatore, noto il costo unitario dell'acqua refrigerata (0,313 \$/m³), nonché la portata della stessa:

¹² Tutti i costi delle *utility* necessarie al processo fanno riferimento alla medesima fonte (Barolo, 2012). Si riporta in Appendice (Tabella A.1) una tabella riassuntiva dei costi in questione.

$$OC_{HE} [$/h] = C_w \dot{m}_w \quad (3.71)$$

Nel caso in esame si ottiene un valore pari a 23,41 \$/h.

3.3 Simulazione di processo: sezione di crescita

3.3.1 Premessa

Una volta stabilito il sistema di alimentazione dei *flue gas*, si ricavano tutte le informazioni utili al dimensionamento delle apparecchiature della sezione di crescita. Per fare ciò, si ricorre al simulatore di processo Aspen Plus[®], che è adatto a trattare anche composti non convenzionali come le microalghe. Nell'esecuzione delle simulazioni, si è utilizzato come importante riferimento lo studio portato a termine in precedenza da Palma (Palma, 2011), che però si riferisce a una produzione di microalghe sensibilmente inferiore (1 kg/h). Tuttavia l'impostazione dello studio di Palma risulta analoga, per cui esso è stato assunto come base importante per lo sviluppo del presente lavoro, pur con le ovvie modifiche.

3.3.2 Input relativi ai componenti non convenzionali, alla cinetica di reazione e al modello termodinamico

Innanzitutto, dovendo simulare un processo coinvolgente componenti non convenzionali (microalghe e, nella sezione successiva, biomassa esausta), è necessario fornire al simulatore i valori di entalpia standard di formazione, di densità e di calore specifico degli stessi. Per quanto riguarda densità e calore specifico, si sono mantenuti i valori assegnati da Palma per *Nannochloropsis salina*, essendo improbabile che quelli di *S. obliquus* siano molto diversi. Per quanto concerne l'entalpia standard di formazione, si è invece sviluppata la seguente procedura.

Si è definita la variazione di entalpia ΔH che interessa una corrente di materia generica dove ha luogo una reazione in continuo e in stato stazionario:

$$\Delta H = \dot{E}_{\text{stored}} = \sum_i \dot{m}_{i,\text{out}} H_{i,\text{out}} - \sum_i \dot{m}_{i,\text{in}} H_{i,\text{in}} \quad (3.72)$$

dove:

$\dot{m}_{i,\text{out}}$ = portata massiva del generico prodotto, [kg s⁻¹];

$\dot{m}_{i,\text{in}}$ = portata massiva del generico reagente, [kg s⁻¹];

$H_{i,\text{out}}$ = entalpia specifica del generico prodotto, [J kg⁻¹];

$H_{i,\text{in}}$ = entalpia specifica del generico reagente, [J kg⁻¹].

Le entalpie specifiche sono esprimibili come:

$$H_i = \Delta H_{f,i}^0 + \int_{T_{rif}}^T c_{p,i} dT \quad (3.73)$$

dove:

$\Delta H_{f,i}^0$ = entalpia standard di formazione della specie i, [J kg⁻¹];

$c_{p,i}$ = calore specifico della specie i, [J kg⁻¹ K⁻¹];

T_{rif} = temperatura di riferimento, pari a 25°C.

Considerando che la temperatura alla quale avviene la crescita delle microalghe è prossima a T_{rif} , si è trascurato nel computo delle entalpie specifiche il secondo termine della (3.73).

Nel caso specifico della produzione di microalghe, la reazione (non bilanciata) di formazione della biomassa può essere approssimata come:



L'entalpia di formazione dell'ossigeno è nulla, trattandosi di una specie elementare.

In questo caso l'equazione (3.72) assume la forma:

$$\dot{E}_{\text{stored}} = P\Delta H_{f,\text{alga}}^0 - \dot{m}_{CO_2,\text{in}}\Delta H_{f,CO_2}^0 - \dot{m}_{H_2O,\text{in}}\Delta H_{f,H_2O}^0 \quad (3.75)$$

dove:

P = produzione di biomassa in stato stazionario, [kg s⁻¹];

$\Delta H_{f,\text{alga}}^0$ = entalpia standard di formazione di *S. obliquus*, [J kg⁻¹];

$\dot{m}_{CO_2,\text{in}}$ = portata massiva di CO₂ necessaria per la formazione delle microalghe, [kg s⁻¹];

$\Delta H_{f,CO_2}^0$ = entalpia standard di formazione della CO₂, [J kg⁻¹];

$\dot{m}_{H_2O,\text{in}}$ = portata massiva di H₂O necessaria per la formazione di microalghe, [kg s⁻¹];

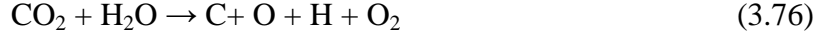
$\Delta H_{f,H_2O}^0$ = entalpia standard di formazione di H₂O, [J kg⁻¹];

L'equazione (3.75) richiede la conoscenza delle portate di reagenti necessarie per la formazione di microalghe; queste sono deducibili a partire dall'analisi elementare della biomassa, riassunta in Tabella 3.8, e da semplici ragionamenti stechiometrici sulla reazione (3.74), opportunamente modificata.

Tabella 3.8. Analisi elementare relativa a *S. obliquus* (Enzo, 2012).

Elemento	Frazione massiva [adim]
C	0,521
H	0,0804
N	0,0805
O	0,28
P	0,0035

In particolare, la (3.74) viene scomposta negli elementi costituenti (si noti che vengono per semplicità trascurati sia N sia P):



Le portate di reagenti in ingresso sono pertanto:

$$\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{in}} = w_{\text{C}}^{\text{in}} P (\text{MW}_{\text{CO}_2} / \text{MW}_{\text{C}}) \quad (3.77)$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}, \text{in}} = \frac{1}{2} w_{\text{H}}^{\text{in}} P (\text{MW}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{MW}_{\text{H}}) \quad (3.78)$$

dove:

w_{C}^{in} = frazione massiva di carbonio nelle microalghe, [adim];

w_{H}^{in} = frazione massiva di idrogeno nelle microalghe, [adim];

MW_i = peso molecolare del componente i , [kg kmol^{-1}].

Per applicare l'equazione (3.75) è necessario conoscere le entalpie specifiche di formazione (standard). Per CO_2 e H_2O , esse sono state ricavate (Perry e Green, 2008) pari a: $\Delta\tilde{H}_{\text{f,CO}_2}^0 = -393,5 \text{ MJ kmol}_{\text{CO}_2}^{-1}$, $\Delta\tilde{H}_{\text{f,H}_2\text{O}}^0 = -285,8 \text{ MJ kmol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$.

La conversione di tali valori in entalpie specifiche (cioè per unità di massa dell'alga) è possibile utilizzando i valori dell'analisi elementare:

$$\Delta H_{\text{f,CO}_2}^0 = \Delta\tilde{H}_{\text{f,CO}_2}^0 w_{\text{C}}^{\text{in}} / \text{MW}_{\text{C}} \quad ; \quad \Delta H_{\text{f,H}_2\text{O}}^0 = \frac{1}{2} \Delta\tilde{H}_{\text{f,H}_2\text{O}}^0 w_{\text{H}}^{\text{in}} / \text{MW}_{\text{H}} \quad (3.79)$$

Per il calcolo di $\Delta H_{\text{f,alga}}^0$ si considera un reattore di combustione, operante a 25°C e 1 atm, alimentato da una corrente di 1 kg s^{-1} di microalga. La reazione di combustione è la seguente:



Il calore di combustione $\Delta H_{\text{comb,alga}}$ è così definito:

$$\Delta H_{\text{comb,alga}} = \Delta H_{\text{f,prod}}^0 - \Delta H_{\text{f,alga}}^0 \quad (3.81)$$

dove:

$\Delta H_{\text{f,prod}}^0$ = entalpia specifica di formazione (standard) dei prodotti di combustione, [J kg^{-1}].

Essa è pari a $\Delta H_{\text{f,CO}_2}^0 + \Delta H_{\text{f,H}_2\text{O}}^0$.

Dalla (3.81) si deduce che:

$$\Delta H_{\text{f,alga}}^0 = \Delta H_{\text{f,prod}}^0 - \Delta H_{\text{comb,alga}} \quad (3.82)$$

Pertanto la valutazione di $\Delta H_{\text{f,alga}}^0$ può essere fatta se si conosce $\Delta H_{\text{comb,alga}}$. In letteratura (Hulatt e Thomas, 2011) si assegna a *S. obliquus* un potere calorifico superiore (HHV_{alga}) pari a $22,94 \text{ MJ kg}_{\text{alga}}^{-1}$, a cui corrisponde un potere calorifico inferiore LHV_{alga} di circa

21,17 MJ kg_{alga}⁻¹. La differenza tra HHV_{alga} e LHV_{alga} è il calore di condensazione del vapore d'acqua. Dal valore di LHV si ricava $\Delta H_{\text{comb,alga}} = -\text{LHV}_{\text{alga}} = -21,17 \text{ MJ kg}_{\text{alga}}^{-1}$.

Con il metodo esposto si ottengono i valori di $\Delta H_{\text{f,CO}_2}^0$ e $\Delta H_{\text{f,H}_2\text{O}}^0$, pari, rispettivamente, a -17,08 MJ kg_{alga}⁻¹ e -11,49 MJ kg_{alga}⁻¹, da cui $\Delta H_{\text{f,alga}}^0 = -7,4 \text{ MJ kg}_{\text{alga}}^{-1}$. Sono così disponibili tutte le informazioni necessarie per calcolare dall'equazione (3.75) l'energia immagazzinata in biomassa \dot{E}_{stored} . $\Delta H_{\text{f,alga}}^0$ è anche l'input richiesto dal simulatore per caratterizzare da un punto di vista termico il composto "alga".

Per quanto concerne la biomassa esausta, la sua entalpia standard di formazione ($\Delta H_{\text{f,biomassa esausta}}^0$) è pari a:

$$\Delta H_{\text{f,biomassa esausta}}^0 = \Delta H_{\text{comb,elem}}^0 - \Delta H_{\text{comb,bio}} \quad (3.83)$$

dove:

$$\Delta H_{\text{comb,elem}}^0 = \Delta H_{\text{f,CO}_2}^0 + \Delta H_{\text{f,H}_2\text{O}}^0 = -28,57 \text{ MJ kg}_{\text{alga}}^{-1};$$

$$-\Delta H_{\text{comb,bio}}: \text{potere calorifico inferiore della biomassa esausta} = \text{LHV}_{\text{bio}}$$

Il potere calorifico della biomassa esausta è calcolato dalla:

$$\text{LHV}_{\text{bio}} = \frac{\text{LHV}_{\text{alga}} - x \text{LHV}_{\text{olio}}}{1-x} \quad (3.84)$$

dove:

$$\text{LHV}_{\text{alga}} = 21,17 \text{ MJ kg}_{\text{alga}}^{-1};$$

$$\text{LHV}_{\text{olio}} = 36 \text{ MJ kg}_{\text{olio}}^{-1};$$

x = frazione ponderale di olio in biomassa = 0,4.

Pertanto LHV_{bio} è pari a 11,28 MJ kg_{alga}⁻¹. Dalla (3.83) si deduce quindi che $\Delta H_{\text{f,biomassa esausta}}^0$ è pari a -17,29 MJ kg_{alga}⁻¹: assieme all'entalpia di formazione dell'alga, risulta l'input da assegnare al simulatore per definire i componenti non convenzionali.

Infine, per poter impiegare il simulatore, è necessario definire la cinetica della reazione di crescita che il reattore dovrà implementare. Si è considerata una cinetica "semplice", in assenza di limitazioni (sia di luce che di nutrienti):

$$R = kc_x \quad (3.85)$$

dove:

R = velocità di produzione microalgale, [kg/m³d];

k = costante di crescita netta (o effettiva, risultante cioè dalla differenza tra la componente diretta e quella di mantenimento, con quest'ultima assunta pari a 0,1 d⁻¹), [d⁻¹];

c_x = concentrazione di biomassa nel reattore, [kg/m³].

La costante di crescita netta è stata assunta pari a 0,6 d⁻¹, valore tipico per *S. obliquus* (vedi Capitolo 2). Tale modello cinetico è stato implementato mediante routine Fortran, nella quale vanno anche definite le equazioni per il calcolo delle velocità di produzione/consumo delle altre specie (convenzionali). È bene precisare che, mentre per i componenti non convenzionali

è necessario esprimere la cinetica in termini ponderali, per quelli convenzionali essa va esplicitata in termini molari. Ciò è possibile dividendo la velocità di produzione della biomassa per il peso dell'unità monomerica riportato nel paragrafo 3.1.2. Inoltre, per ottenere la velocità di produzione/consumo dei diversi componenti convenzionali, è necessario moltiplicare la predetta velocità molare per il coefficiente stechiometrico del componente a cui la si vuole riferire. Tali coefficienti sono ricavabili dalla relazione (3.2).

Infine, poiché in questa sezione del processo tutte le apparecchiature trattano fasi liquide a bassa temperatura e pressione, si è adottato il modello termodinamico NRTL, in cui la solubilità dei gas è valutata con la legge di Henry.

3.3.3 Caso base

La simulazione del caso base è vincolata alla produzione algale di 1633,33 kg/h ed alla portata di *flue gas* di 32741 kg/h.

3.3.3.1 Flowsheet

Si riporta in Appendice (Figura A.1) il *flowsheet* relativo al caso base. Si elencano le unità coinvolte:

- sistema di compressione (soffiante) dei *flue gas* (BLOWER);
- *mixer flue gas*-acqua (MIX1): unità fittizia volta ad introdurre nel sistema la componente gassosa. Si è deciso di immetterla in tal modo e non direttamente al reattore perché quest'ultima modalità presentava problemi di convergenza. In ogni caso, ai fini della simulazione, cioè del calcolo dei bilanci di materia e di energia, tale accorgimento è ininfluenza;
- reattore (RCSTR): in prima analisi si considera un CSTR bifase¹³ (condizioni di equilibrio liquido-vapore), in accordo con l'analisi di Palma (Palma, 2011), pur sapendo che la fluidodinamica interna al sistema reale di reazione è più verosimilmente riconducibile ad un PFR. Pertanto la scelta del CSTR è limitata al solo caso base. Le condizioni di temperatura e pressione impostate sono quelle ambiente (25°C e 1 atm). La corrente gassosa in uscita dal reattore rappresenta lo sfiato dei gas previsto al termine del percorso tra i canali, che nella pratica sarà realizzato attraverso un sistema di spurgo mediante tubazione di captazione posta nei pressi dell'uscita del reattore. Tale corrente, opportunamente trattata, potrà inoltre essere sottoposta ad un eventuale riciclo al reattore;

¹³ In realtà il sistema di reazione prevede la coesistenza di tre fasi distinte: infatti, alla fase liquida e a quella vapore si aggiunge quella solida (rappresentata dalle microalghe, componente non convenzionale). Ad ogni modo, il modello implementato in Aspen Plus[®] mediante un CSTR bifase, considera la frazione solida "incorporata" nella fase liquida uscente dal sistema di reazione, generando in tal modo la sospensione di biomassa in acqua desiderata.

- *split* della corrente a valle del reattore (SPLIT1): utile nelle successive simulazioni per valutare l'effetto del riciclo sulle prestazioni di un PFR. Nel caso base lo *split* è chiuso (cioè indirizza l'intera corrente in uscita dal reattore al sedimentatore);
- sedimentatore (SED): implementato con un blocco di separazione impostato per ottenere in uscita due correnti. La prima, costituita da acqua chiarificata, priva di alghe (H2OSED), è ricircolata al reattore. La seconda, costituisce il corpo di fondo (SEDIMENT), nel quale la concentrazione di alghe è assunta 5 volte superiore a quella in ingresso al sedimentatore (questo valore è ritenuto compatibile con le usuali prestazioni di un sedimentatore);
- separatore dei gas disciolti nell'acqua chiarificata (SEPGAS): unità fittizia che simula il deassorbimento di parte di CO₂ e N₂ rimasti in soluzione a valle del reattore, per il fatto che l'acqua chiarificata da riciclare si trova in equilibrio con l'aria atmosferica;
- *split* della corrente del corpo di fondo (SPLIT2): serve a regolare il riciclo del sedimentato, per avere la concentrazione di alghe in ingresso al reattore prestabilita;
- centrifuga (CENTR): implementata con un blocco di separazione impostato per ottenere in uscita due correnti. la prima (H2OCENTR) contiene l'acqua sottratta alla *stream* di alghe per effetto della centrifugazione (non ricircolata per via dei flocculanti). La seconda è la sospensione algale parzialmente disidratata, al 20% in peso di secco;
- *mixer* delle correnti di riciclo e del *make up* d'acqua (MIX2): per inviare le correnti liquide al reattore;
- pompe: per favorire il riciclo del liquido (PUMP1) e per inviare la sospensione concentrata alla centrifuga (PUMP2). Tali apparecchiature non sono necessarie per la simulazione di per sé, ma sono utili come promemoria per la successiva analisi dei costi.

Merita maggior precisazione l'implementazione del sistema di rimozione dei gas dalla corrente di acqua chiarificata. Poiché nei pressi dell'uscita del reattore è presente una condizione di equilibrio liquido-vapore, parte dei gas non reagiti/prodotti rimane solubilizzata in fase liquida (alla concentrazione di equilibrio con la *stream* di gas in uscita dal reattore). Dal sedimentatore si estrae poi una corrente d'acqua chiarificata che, essendo stata in tale apparecchiatura a contatto con l'aria atmosferica, subisce un deassorbimento di CO₂ e N₂ fino alla condizione di equilibrio con l'aria stessa. Ciò comporta che nel liquido di ricircolo restino dei gas disciolti, anche se in concentrazione quasi trascurabile. In realtà la *stream* a valle del reattore contiene anche ossigeno disciolto (prodotto di reazione), ma in concentrazione inferiore a quella di equilibrio con l'aria atmosferica, per via dell'elevata portata dei fumi. Questo fatto è positivo, perché viene ricircolata al reattore una quantità di ossigeno (inibitore della reazione) pressoché trascurabile.

Pertanto col blocco SEPGAS viene tolto dall'acqua chiarificata il (considerevole) surplus di CO₂ e N₂ rispetto alle condizioni di equilibrio con l'aria, ma si trascura l'aggiunta di O₂ alla *stream* liquida per raggiungere le condizioni di equilibrio con l'aria.

È bene inoltre ricordare che, per la crescita di biomassa, oltre all'anidride carbonica e all'acqua sono necessari altri nutrienti, dei quali si assume siano ricche le *wastewater* utilizzate per il processo. Nelle simulazioni si considerano per semplicità i soli nutrienti azotati, rappresentati dell'azoto elementare, pur non essendo realmente presenti in tale forma; tale implementazione è stata scelta per non complicare inutilmente la simulazione. Nello specifico, una piccola frazione dell'azoto immesso come *flue gas* serve a completare la stechiometria della reazione. Tale approssimazione è accettabile ai fini dell'analisi economica. In questo modo si dà per scontato che le *wastewater* d'alimentazione del processo presentino il quantitativo di nutrienti sufficiente per la crescita microalgale, senza che sia necessario aggiungere nutrienti al sistema. Si noti che la maggior parte delle *wastewater* trattate viene ricircolata al reattore e solamente la frazione estratta nella centrifugazione, previo trattamento finale, può essere scaricata in un corpo recettore.

3.3.3.2 Specifiche

Relativamente al caso base, sono state imposte le seguenti specifiche:

- portata ponderale d'acqua in ingresso al reattore, pari a 4000000 kg/h (circa 4000 m³/h);
- portata ponderale d'alghie in ingresso al reattore, pari a 1000 kg/h;
- produzione netta di alghie (nella corrente in uscita dalla centrifuga), pari a 1633,33 kg/h.

L'assegnazione delle prime due specifiche permette di impostare una precisa concentrazione di alghie in ingresso al reattore, necessaria per l'innesco della reazione.

Per assegnare la portata d'acqua si è manipolata la portata di *make up* d'acqua stessa; per assegnare la portata di alghie in ingresso al reattore si è manipolato lo *split ratio* a valle del sedimentatore. Infine, per garantire la produzione desiderata, è stato variato il volume del CSTR.

La scelta dei valori numerici relativi alle due condizioni in ingresso al reattore non è affatto banale. In particolare tiene conto che:

- la portata d'acqua in ingresso al reattore può essere, con la configurazione di gorgogliamento diretto dei fumi nel PBR, notevolmente inferiore a quella necessaria ai sistemi con saturatore;
- il limite superiore della stessa è dettato dal massimo carico idraulico (in termini di portata volumetrica d'ingresso) ammissibile per un sedimentatore. Questo è deducibile dalla massima sezione possibile per una vasca di sedimentazione, nota la velocità

superficiale tipica al suo interno (1,5 m/h). Per la valutazione del limite superiore, costruttivamente parlando, della sezione della vasca, si rimanda al paragrafo 3.4;

- la concentrazione minima accettabile di alghe in ingresso al reattore è pari a 0,25 g/l ;
- il volume del PBR, fissata a priori la superficie del *pond*, dipende esclusivamente dalla profondità dello stesso. Si considera accettabile una profondità fra 10 e 50 cm: di conseguenza, il volume del PBR deve risultare tra 100000 e 500000 m³.
- il tempo di residenza tipico di tali PBR è compreso fra 1 e 5 giorni.

In definitiva, le specifiche assegnate risultano un compromesso tra i punti appena esposti. La concentrazione in ingresso al reattore è pari a 0,25 g/l e la portata d'acqua in uscita dal reattore (prossima a quella in ingresso) si avvicina alla massima ammissibile per una vasca di sedimentazione. Infine, come si osserverà nel prossimo paragrafo, il volume del reattore risultante da tali condizioni rientra nel predetto intervallo.

3.3.3.3 Risultati

La simulazione del caso base sopra impostata restituisce i seguenti risultati:

- a valle del sedimentatore il 62% della portata è inviato alla centrifuga;
- il volume del reattore (relativamente alla fase liquida) è pari a 99805 m³ che si può considerare eguale al limite inferiore di accettabilità;
- il tempo di residenza nel reattore risulta pertanto pari a 24,95 h, in linea con i valori tipici riportati in letteratura;
- la portata d'acqua ricevuta dal sedimentatore è pari a 3998,12 m³/h, accettabile per un sistema a vasca di sedimentazione; inoltre, la portata d'acqua chiarificata è pari a 3198,50 m³/h. Poiché tale corrente d'acqua è destinata al ricircolo, assieme al 38% del sedimentato, il *make up* necessario al processo risulta pari a 497,85 m³/h, che compensano la perdita dell'acqua ("sporca" di flocculanti) estratta dalla centrifuga;
- le portate di CO₂, N₂ e O₂ riciclate al reattore (poiché disciolte nell'acqua chiarificata in equilibrio con l'aria) sono pari rispettivamente a 1,76, 43,5 e 13,15 kg/h, valori del tutto trascurabili.

Un'osservazione importante, soprattutto per le successive simulazioni, riguarda l'implementazione del sistema di reazione. Poiché esso consiste in un'unità di equilibrio liquido-vapore, può essere impostato in due modi diversi, che portano al medesimo risultato. Oltre al già citato CSTR bifase, è possibile infatti impostare un semplice CSTR in fase liquida con a valle una camera di flash (anch'essa a 25°C e 1 atm) in grado di splittare le due fasi (liquida e vapore) aventi medesima composizione di quelle in uscita dal reattore bifase. Questa precisazione è stata fatta perché il reattore bifase presenterà nelle simulazioni successive problemi di convergenza: è stato necessario pertanto ricorrere alla camera di flash. In aggiunta a ciò, poiché la costante di crescita effettiva è stata assegnata pari a 0,6 d⁻¹, ma potrebbe essere affetta da incertezza sperimentale, si riporta in Figura 3.12 l'andamento della

produzione netta a valle della centrifuga in funzione di k , mantenendo fisse le condizioni in ingresso al reattore e il volume del CSTR ottenuto in precedenza.

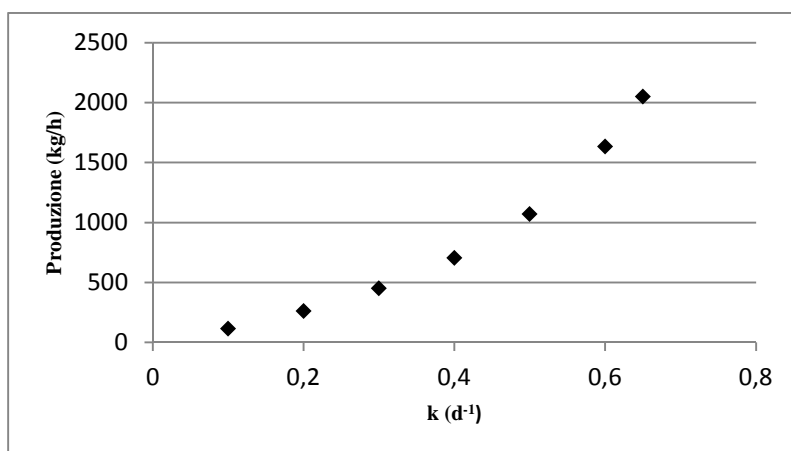


Figura 3.12. Andamento della produzione netta a valle della centrifuga in funzione di k .

Si può notare l'importante sensibilità alla costante di crescita netta, la quale è comunque mantenuta nelle successive simulazioni al valore ritenuto più probabile ($0,6 \text{ d}^{-1}$).

Merita infine un approfondimento il risultato relativo al *make up* d'acqua necessario al processo. Poiché si è assunto di alimentare al sistema acque reflue dotate del quantitativo di nutrienti azotati e fosfatici sufficiente alla crescita algale, è bene verificare che ciò sia realmente possibile. Considerando per semplicità i soli nutrienti azotati (vedi paragrafo 3.3.3.1) e assumendo che gli stessi, immessi tramite le *wastewater* al processo, vengano assimilati in toto dalle alghe, è necessario alimentare continuamente circa 176 kg/h di ammoniaca in forma ionica (NH_4^+). A tale portata, ricavato dalle simulazioni il *make up* d'acqua necessario, corrisponde una concentrazione di NH_4^+ nel refluo di $0,35 \text{ g/l}$. Tale condizione non è realizzabile attraverso l'immissione di acque reflue urbane: è richiesto pertanto l'impiego di *wastewater* ad alto tenore di azoto ammoniacale, come quelle provenienti dal settore dell'agricoltura e dell'allevamento. Si considerino ad esempio i reflui zootecnici, già testati per la crescita algale (Shen e Yuan, 2011): essi possono raggiungere un tenore di azoto ammoniacale attorno ai 2 g/l (Shao *et al.*, 2013).

3.3.4 Ottimizzazione del caso base

Come si è detto il PBR a canali presenta un comportamento, in termini fluidodinamici, riconducibile più facilmente a un PFR piuttosto che a un CSTR; si è pertanto migliorato il caso base, ricorrendo ad un più veritiero modello di reattore.

Per prima cosa, si è deciso di simulare un PFR avente lo stesso volume del CSTR appena analizzato. Tuttavia Aspen Plus[®] ha manifestato difficoltà nel raggiungere la convergenza di un PFR con un sistema comprendente componenti non convenzionali coinvolti in una

reazione. Ciò era già stato portato alla luce nel lavoro di Palma (Palma, 2011): si è deciso di risolvere il problema modellando il reattore con un numero elevato di CSTR in serie, in particolare 10.

Si riporta in Appendice (Figura A.2) il *flowsheet* di questo nuovo caso base. Si può notare la presenza dei 10 CSTR monofase (liquida), oltre alla camera di flash a valle (FLASH).

La prima fase dello studio di ottimizzazione prevede il confronto della produzione netta di un CSTR e di un “PFR”, modellato con 10 CSTR, aventi nel complesso lo stesso volume del CSTR singolo, ripartito equamente nei 10 reattori. Pertanto le specifiche assegnate a tale simulazione diminuiscono a due, mantenendo intatte quelle sulle condizioni in ingresso al reattore ed eliminando quella di produzione netta (si mantiene assegnato il volume).

I principali risultati di tale simulazione sono:

- il *make up* d’acqua necessario ad ottenere le condizioni in ingresso al reattore desiderate è pari a 376,81 m³/h;
- a valle del sedimentatore il 47% della portata è inviato alla centrifuga; esso è in grado di assicurare la portata di alghe in ingresso al reattore desiderata;
- il tempo di residenza nel reattore è pari a 24,95 h, equivalente alla somma dei tempi di residenza dei singoli CSTR in serie;
- la portata d’acqua ricevuta dal sedimentatore è pari a 3998,87 m³/h, accettabile per un sistema a vasca di sedimentazione;
- le portate di CO₂, N₂ e O₂ riciclate al reattore (poiché disciolte nell’acqua chiarificata in equilibrio con l’aria) sono pari rispettivamente a 1,76, 43,5 e 7,21 kg/h;
- la portata di alghe a valle della centrifuga è di 885,14 kg/h, inferiore a quella di un CSTR, che, con la cinetica utilizzata, è più performante di un PFR, a parità di volume e di portata in ingresso, quindi a pari tempo di residenza);

Quest’ultimo risultato si dimostra facilmente.

Il bilancio di materia relativo ad un CSTR è:

$$c_{xe} - c_{xu} + kc_{xu}\tau = 0 \quad (3.86)$$

da cui:

$$c_{xu} = \frac{c_{xe}}{1-k\tau} \quad (3.87)$$

Per un PFR invece:

$$\frac{dc_x}{d\tau} = kc_x \quad (3.88)$$

da cui:

$$c_{xu} = c_{xe}e^{k\tau} \quad (3.89)$$

Di conseguenza, a parità di condizioni in ingresso (come nel caso in esame):

$$\frac{c_{xu,CSTR}}{c_{xu,PFR}} = \frac{e^{k\tau}}{1-k\tau} \quad (3.90)$$

Tale relazione dipende dal tempo di residenza e dalla costante cinetica. Si riporta in Figura 3.13 l'andamento di tale rapporto in funzione di τ e a tre diversi valori di k (fra cui anche $0,6 \text{ d}^{-1}$).

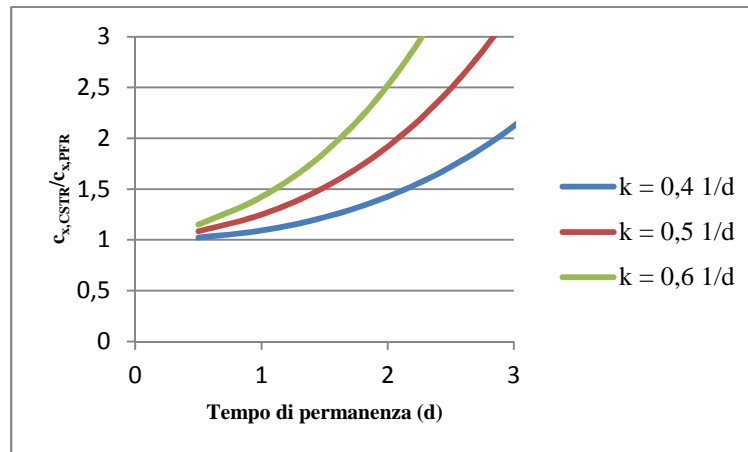


Figura 3.13. Andamento del rapporto tra concentrazione in uscita da un CSTR e quella in uscita da un PFR in funzione del tempo di residenza, a diversi valori della costante di crescita.

Si può notare il maggior scostamento tra i valori in uscita dai due reattori per k più elevate. Tale risultato analitico permette di verificare l'effettiva rappresentatività di un PFR da parte dei 10 CSTR in serie. Se infatti, il rapporto tra la concentrazione in uscita da tale sistema di reazione e quella in uscita dal CSTR precedentemente esposto è compatibile con l'andamento analitico, l'eguaglianza tra i due modelli (PFR e 10 CSTR) è soddisfatta.

L'equazione (3.90) presenta il rapporto in termini di concentrazioni in uscita dal reattore. Avendo comunque, nel caso di 1 e di 10 CSTR, una portata volumetrica d'acqua in uscita dal reattore pressoché identica, è possibile fare il confronto in termini di portate massive d'alghe in uscita dal reattore, commettendo errori praticamente trascurabili. A questo proposito, le simulazioni restituiscono in uscita dal CSTR singolo $2633,33 \text{ kg/h}$ d'alghe, e in uscita dai 10 CSTR $1885,14 \text{ kg/h}$. Il rapporto tra tali portate è pari a circa 1,4. Dalla Figura 3.13 si può notare che, per τ pari a $1,05 \text{ d}$ e k pari a $0,6 \text{ d}^{-1}$, si riscontra un rapporto comparabile a quanto ricavato dalla simulazione. Ciò dimostra che il sistema a 10 CSTR ben rappresenta un reattore PFR: può essere pertanto utilizzato in sede di simulazione di processo, per riprodurre le prestazioni del PFR.

Quanto eseguito finora non prevedeva l'utilizzo dello *split* posto subito a valle del reattore, né per il singolo CSTR, né per i 10 CSTR in serie. Per questi ultimi, tuttavia, è possibile eseguire

uno studio volto a confermare un altro punto fondamentale della reattoristica: a valori di ricircolo “infiniti”, un PFR assume il comportamento di un CSTR. Per eseguire tale studio, si è semplificato il *flowsheet* in modo da mantenere esclusivamente il reattore, con un suo ingresso e con uno *split* a valle dello stesso per generare il riciclo. Si sono fissate le stesse condizioni relative alle alghe ed all’acqua in ingresso al reattore, e si è mantenuto costante il volume complessivo (circa 100000 m³). Variando “manualmente” il rapporto di *split*, si è visto che quando il suo valore tende ad “infinito”, le condizioni in uscita dal reattore sono prossime a quelle di un CSTR. In Figura 3.14 si riporta graficamente il risultato di tale analisi, in termini di rapporto di riciclo (portata ricircolata su portata fresca).

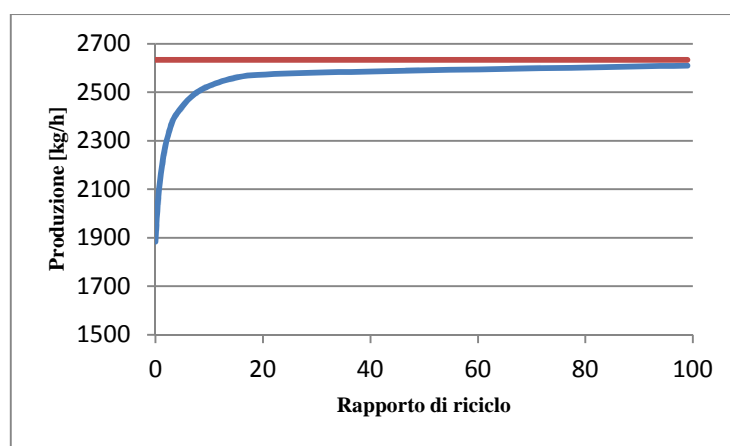


Figura 3.14. Andamento della produzione di alghe in funzione del rapporto di riciclo per un PFR (10 CSTR in serie): a valori di ricircolo “infiniti” si tende alla produzione di un CSTR (linea orizzontale).

Naturalmente nella pratica non si ricorre mai a rapporti di riciclo superiori a 4, per cui le prestazioni del PFR non potranno mai avvicinarsi a quelle del CSTR. In base a questo risultato si è deciso di non ricorrere al riciclo a valle del reattore nelle simulazioni successive. Altra motivazione per non adoperare nello studio lo *split* a valle del reattore, ma solo quello in uscita dal sedimentatore, è la seguente: assegnando una portata d’alghe in ingresso al reattore (1000 kg/h), facendo variare lo *split* a valle del sedimentatore, non è possibile sfruttare l’effetto favorevole (sebbene limitato) del riciclo post-reattore. Infatti, l’unico effetto che si riscontrerebbe sarebbe quello di un adattamento del secondo *split* alle variazioni del primo, al fine di inviare al reattore la portata d’alghe desiderata. In Figura 3.15 si riporta come il secondo *split* si adatta al primo.

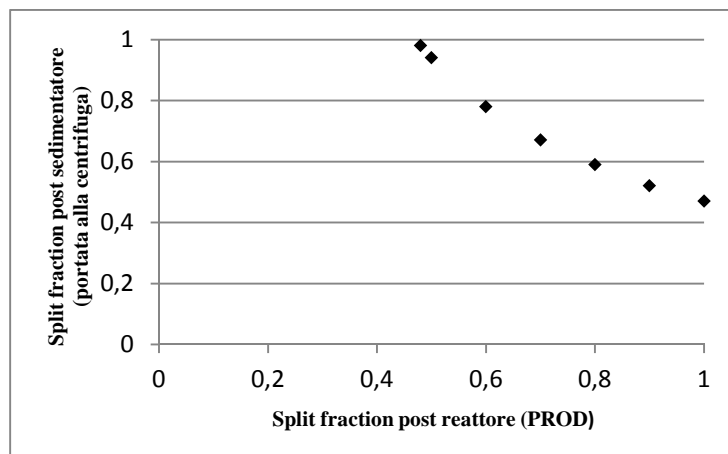


Figura 3.15. Adattamento dello split a valle del sedimentatore allo split post-reazione.

A questo punto è sorto il dubbio che un numero inferiore di CSTR in serie potesse rappresentare un PFR. Come si vede dalla Figura 3.16, questa approssimazione potrebbe essere raggiunta anche con un numero di CSTR inferiore.

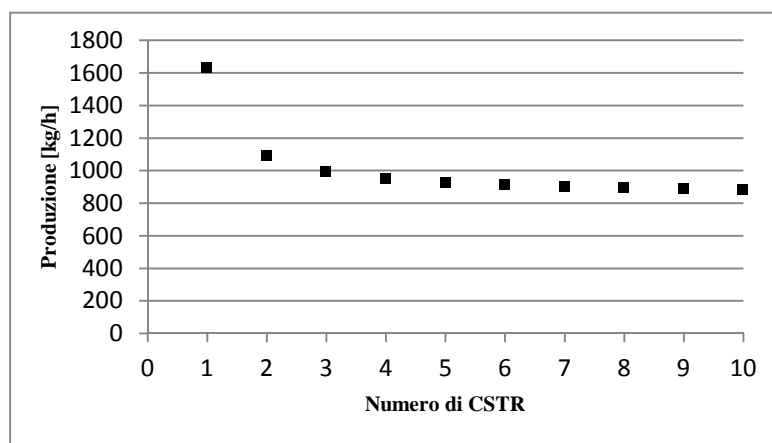


Figura 3.16. Produzione netta di alghe in funzione del numero di CSTR in serie.

Si può notare come, da 1 a 2 CSTR, ci sia un crollo nelle prestazioni, per poi tendere mano a mano al valore asintotico tipico del PFR. Inoltre, già 8-9 CSTR in serie potrebbero garantire un'accettabile rappresentazione: non sarebbe comunque giustificata una modifica in tal sede del sistema di rappresentazione del PFR, poiché non porterebbe benefici sensibili nell'ottica dell'analisi economica.

In definitiva, ciò che risulta dalla simulazione con 10 CSTR in serie è una produzione quasi dimezzata rispetto al caso base con un solo CSTR (si riportano in Appendice, in Tabella A.2, le *stream tables* relative a queste due situazioni). Pertanto è richiesto un aumento del volume complessivo del reattore al fine di ottenere la produzione di biomassa prefissata. In particolare si è calcolato che ciascun CSTR della serie deve avere un volume di circa 15000 m^3 (invece che circa 10000) per garantire i $1633,33 \text{ m}^3/\text{h}$ a valle della centrifuga. Ne risulta un "PFR

equivalente” di circa 150000 m³, il 50% più grande del singolo CSTR. Tale dimensione è comunque accettabile, poiché comporta una profondità del reattore di circa 15 cm (ben inferiore ai 50 cm, limite superiore di accettabilità affermato in precedenza). Il tempo di residenza diventa di 1,56 d, in linea con quanto riportato in letteratura. Quest’ultima configurazione risulta performante come il singolo CSTR, in termini di produzione algale e portate in gioco nel processo (fanno quindi testo le *stream tables* in Appendice relative al singolo CSTR). Essa viene pertanto considerata l’assetto definitivo del sistema di reazione e il punto di partenza per la successiva analisi economica.

Un ultimo aspetto relativo alla simulazione del caso base ottimizzato concerne il sedimentatore. L’analisi svolta finora assume che la vasca di sedimentazione presenti efficienza del 100%: in sostanza, l’acqua chiarificata è priva di residui solidi. Ciò non corrisponde alla realtà, per cui è utile analizzare l’effetto di un’efficienza non completa del sedimentatore. Il risultato, in particolare, sarà favorevole per il fatto che l’acqua chiarificata è ricircolata al sistema di reazione. Se essa contiene della biomassa, diminuisce la portata di ricircolo del corpo di fondo al PBR. Se si definisce l’efficienza del sedimentatore come rapporto tra portata d’alghe precipitate e portata d’alghe in ingresso alla vasca, un valore del 62% potrebbe garantire il trasporto nella corrente d’acqua chiarificata di 1000 kg/h di alghe, cioè il valore desiderato in ingresso al reattore, e non sarebbe più necessario operare con lo *split* a valle del sedimentatore. Alla luce di quanto detto, si può assumere come riferimento il caso base ottimizzato avente il sedimentatore con efficienza al 62%. Tale valore consente di rispettare le specifiche sul riciclo e sulla produzione, attraverso una più economica sedimentazione (un’efficienza inferiore al 100% richiede un quantitativo modesto di flocculanti). A prescindere da un preciso valore di efficienza, si è pervenuti al seguente risultato: il non poter garantire nella realtà una separazione perfetta in fase di chiarificazione può essere vantaggioso. Infatti, per efficienza non inferiore al 62% si perviene ad un ricircolo di biomassa assieme all’acqua chiarificata, eventualmente completato dallo *split* a valle (per efficienze comprese tra 62 e 100%). In tal modo si è in grado di ricircolare i 1000 kg/h in ingresso al reattore senza usufruire dello *split* a valle, o comunque limitarne l’entità. Ovviamente non si potrà in ogni caso progettare un sistema con efficienza inferiore al 62%: non sarebbero infatti più rispettati i vincoli di produzione (1633,33 kg/h).

3.4 Sedimentatore

Dai risultati della simulazione del caso base ottimizzato, la portata in ingresso al sedimentatore è pari a 3998 m³/h. Al fine di trattare correnti liquide di tale entità, è necessaria una vasca di chiarificazione circolare, come quella riportata in Figura 3.17.



Figura 3.17. Vasca di sedimentazione circolare per il trattamento della sospensione algale.

In tale sedimentatore l'acqua (con le alghe in sospensione) è in lento movimento ed è alimentata al centro, normalmente in un deflettore cilindrico dal quale poi fluisce nella massa del liquido; l'acqua chiarificata, che eventualmente trascina parte della biomassa, si raccoglie in un canale di sfioro, mentre il corpo di fondo (avente nel caso in esame concentrazione 5 volte superiore alla sospensione in ingresso) viene convogliato a un pozzo di raccolta centrale per mezzo di raschiatori rotanti. La concentrazione degli additivi che favoriscono la sedimentazione ammonta a circa 10 ppm: pertanto l'acqua chiarificata può essere ricircolata senza problemi al reattore. Il tempo medio di ritenzione è di 4-8 ore e il carico idraulico superficiale tipico è pari a 1,5 m/h.

Di conseguenza la portata in ingresso alla vasca restituisce una sezione di progetto del sedimentatore pari a 2665,42 m². Inoltre, considerando un tempo di ritenzione di 4 ore, la profondità del sistema è pari a 6 m. Per la valutazione del costo di tale apparecchiatura installata, si ricorre alla seguente espressione empirica (Sharma, 2010):

$$\text{Installed Cost, \$} = [-0,0005x^2 + 86,89x + 182801] \quad (3.91)$$

dove:

x = area superficiale [ft²].

Il range di validità della correlazione è $x = [707; 31416]$ ft²: sistemi con diametro superiori a 60 m non sono, costruttivamente parlando, realizzabili. Nel caso in esame la sezione è pari a 28690,3 ft², inferiore (seppur di poco) al limite massimo ammissibile. È proprio tale limite che ha contribuito a determinare in precedenza la portata d'acqua in ingresso al reattore (vedi paragrafo 3.3).

Dalla (3.91) si ricava un costo dell'apparecchiatura installata pari a 2264134 \$¹⁴; l'entità di tale onere è dettata ovviamente dalle notevoli portate in gioco.

Si precisa infine che l'equazione (3.91) comprende tutti i costi relativi all'acquisto e all'installazione del sedimentatore.

¹⁴ Nel calcolo di questo valore non si considera l'effetto dell'inflazione (che in questo caso sarebbe comunque minimo), perché il prevedibile margine d'errore della relazione (3.91) lo rende ininfluenza.

Per quanto concerne infine i costi di esercizio, si considerano esclusivamente quelli relativi ai flocculanti. In particolare si considera l'impiego di AlCl_3 , a concentrazioni di 10 ppm. Con un costo unitario dello stesso pari a 0,65 \$/kg, la spesa ammonta a 26 \$/h. È bene precisare che la scelta del particolare additivo è dettata dalla possibilità di eseguire una sedimentazione con efficienza inferiore al 100% (fino ad un minimo del 62%), per i motivi esplicitati in precedenza. Di conseguenza è stato selezionato, in termini qualitativi e quantitativi, l'additivo più semplice ed economico disponibile sul mercato.

3.5 Centrifuga

Il sistema di centrifugazione riceve la corrente che esce al fondo del sedimentatore (in realtà non necessariamente tutta, poiché una parte può essere ricircolata al reattore). L'obiettivo di tale operazione unitaria è portare la portata di alghe al 20% in peso secco. Per raggiungere tale scopo, si ricorre al Decanter HTS[®] dell'azienda Flottweg SE.

Tale decantatore centrifugo, idoneo alla disidratazione di fanghi (fino al 35% in peso), è costituito da un tamburo rotante ad alta velocità in grado, mediante la forza centrifuga, di depositare sulle sue pareti interne la fase solida. Quest'ultima è indotta a scorrere verso la periferia del sistema, formando uno strato di sedimentato a forma di anello sulla superficie del *decanter*. Giunta alla parete, è infine raccolta da una coclea interna, rotante ad una velocità relativa rispetto a quella del tamburo. In Figura 3.18 si riporta uno schema dell'apparecchiatura.

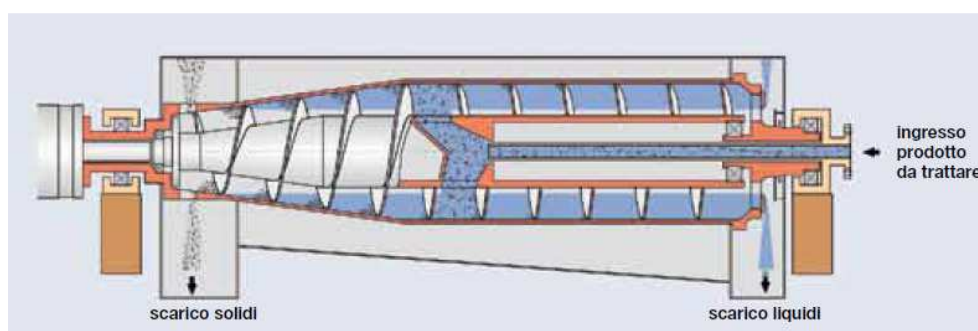


Figura 3.18. Rappresentazione del Decanter HTS[®] dell'azienda Flottweg SE.

Sistemi come quello appena descritto sono in grado di processare sospensioni aventi portate fino a 250 m³/h, valore prossimo alla metà della corrente in uscita dal sedimentatore (496 m³/h). Nel caso in esame sono pertanto richiesti due decantatori centrifughi in parallelo, ciascuno avente costo d'installazione pari a 645000 \$. Considerando inoltre le potenze elettriche associate al motore di azionamento del tamburo e della coclea, pari rispettivamente a 250 e 45 kW, si perviene ad un costo di esercizio per ciascuna centrifuga pari a 17,7 \$/h. A quest'ultima voce va sommata la spesa relativa all'additivazione continua di flocculanti, utili

a favorire la separazione della biomassa dall'acqua. Poiché le concentrazioni di additivo qui sono maggiori rispetto alla sedimentazione, ma sono associate ad una portata d'acqua notevolmente inferiore, si può assumere in prima battuta un costo associato ai flocculanti comparabile a quello della sezione di chiarificazione. Tale costo è stato assunto pari a 26 \$/h.

3.6 Sistema di pompaggio

Al fine di ricircolare le correnti di acqua chiarificata (eventualmente “sporca” di alghe) e di sospensione post-sedimentazione (mediante *split*), riunendole al *make up* d'acqua, è necessario un sistema di pompaggio. Avendo a che fare con una sospensione di biomassa, estremamente fragile, trasportata da una portata d'acqua molto elevata, si è deciso di ricorrere ad una vite di Archimede.

In generale, la pompa a vite di Archimede è adatta al sollevamento di acqua e fanghi negli impianti di trattamento delle acque di scarico civili ed industriali. Per il recepimento delle più importanti informazioni tecniche di tale pompa, si fa riferimento al catalogo dell'azienda Meccaniche Italiane s.r.l. e in particolare ai suoi sistemi PVA. Le caratteristiche principali del funzionamento dei sistemi PVA sono l'elevata luce libera di passaggio, che ben si addice al sollevamento di acque contenenti fango e la capacità di autoregolazione della portata, attuata in automatico dalla variazione di altezza di acqua nel pozzetto di carico; il tutto è unito a buoni rendimenti idraulici. La coclea è costituita da un albero centrale ad elevato spessore su cui si avvolgono le spire. Nell'esecuzione standard il sistema è a tre principi. Il tutto è sostenuto da due supporti speciali all'estremità superiore e inferiore che scaricano le forze radiali e assiali. All'estremità superiore un giunto elastico permette l'accoppiamento con il gruppo motoriduttore di comando, composto da un motore elettrico e da un riduttore di velocità comandato da pulegge e cinghie trapezoidali. Il supporto inferiore è in grado di assicurare la costante rotazione della vite e la corretta lubrificazione degli organi in movimento grazie ad apposite tenute meccaniche. Inoltre un tegolo paraspruzzi massimizza l'efficienza idraulica della pompa. L'inclinazione standard della coclea è 30°; su richiesta è possibile comunque l'esecuzione con inclinazione diversa. La realizzazione classica è in acciaio al carbonio protetto con bagno di zinco fuso o con verniciatura poliuretanica. Su richiesta, è possibile la realizzazione in acciaio inox.

Quanto detto, unitamente alla capacità di fornire limitato *shear* al sistema (utile per evitare il deterioramento delle alghe di ricircolo), rende il sistema PVA idoneo al sollevamento di sospensioni algali. In Figura 3.19 si riporta la rappresentazione schematica di una pompa PVA.

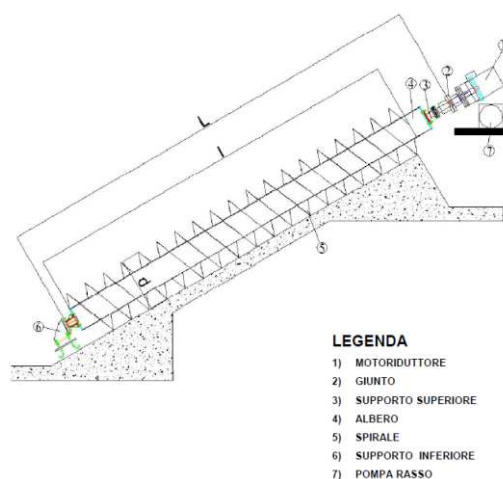


Figura 3.19. Rappresentazione schematica di una pompa PVA della ditta Meccaniche Italiane s.r.l.

In Tabella 3.9 si riportano inoltre le principali caratteristiche dei modelli di PVA presenti a catalogo della società Meccaniche Italiane s.r.l.

Tabella 3.9. Principali caratteristiche dei modelli PVA della ditta Meccaniche Italiane s.r.l.

Caratteristiche principali	U.M.	Dimensioni							
		400	800	900	1200	1600	2000	2400	4000
Diametro coclea (d)	mm	400	800	900	1200	1600	2000	2400	4000
Portata	m ³ /h	74	380	705	975	2000	3250	5000	16000
Prevalenza (h1)	m	3,6	3,6	4,5	4	4,5	5	5	6
Lunghezza spira (l)	m	6,1	6,5	7	7,65	8,9	10	10,45	14
Lunghezza d'ingombro	mm	7,5	8	8,7	9,44	11,5	13	13,5	18,5
Peso	daN	990	1770	2090	3420	6000	10300	14100	42500
Potenza installata	kW	2,5	5,5	18	18	36	76	110	400

Dovendo inviare al reattore una portata complessiva di 4000 m³/h, il sistema di pompaggio è progettato ricorrendo a due pompe in parallelo, in grado di erogare potenzialmente 3250 m³/h ciascuna. In questo modo si è in grado di rispondere ad eventuali incrementi di produzione dettati da esigenze di mercato. Il costo d'esercizio relativo a tale sistema è dato dalla seguente equazione:

$$OC [$/h] = C_{en.el.} \frac{W_{inst}}{\eta} \quad (3.92)$$

dove:

$C_{en.el.}$ è pari a 0,060 \$/kWh;

W_{inst} è la potenza installata di ciascuna pompa (pari a 76 kW);

η è il rendimento della pompa, tipicamente pari a 0,9.

Di conseguenza, il costo di esercizio di ciascuna pompa è pari a 5,07 \$/h.

In aggiunta alle correnti di riciclo, è necessario prevedere il pompaggio della sospensione in uscita dal sedimentatore verso la centrifuga. A tal proposito si seleziona dalla Tabella 3.9 una

pompa PVA in grado di erogare teoricamente $705 \text{ m}^3/\text{h}$, alla luce della portata reale (prossima a $500 \text{ m}^3/\text{h}$). Il costo d'esercizio di tale sistema, ricavabile dall'equazione (3.92), risulta pari a 1,2 \$/h.

Infine non si è riusciti a definire con precisione i costi d'installazione delle pompe prese in considerazione: il catalogo dell'azienda Meccaniche Italiane s.r.l. illustra solamente le principali caratteristiche tecniche delle stesse. In ogni caso tali oneri possono essere trascurati, in quanto i sistemi di pompaggio incidono normalmente in misura modesta sui costi diretti dell'impianto (Barolo, 2012).

3.7 Reattore

3.7.1 Costruzione ed esercizio

Il fotobioreattore è un *closed raceway pond*, con estensione superficiale di 1 km^2 . Dalla simulazione del caso base ottimizzato, si perviene inoltre a una profondità del PBR di circa 15 cm. Tale reattore, progettato come in Figura 3.11, comporta alcuni costi associati alla sua realizzazione:

- preparazione del sito: rimozione vegetazione, pietrame e altri ostacoli e livellamento del terreno;
- installazione di un *liner* di plastica sul fondo dello stagno, per garantire l'impermeabilizzazione dello stesso;
- realizzazione di argini e rinforzi sul perimetro del *pond*;
- installazione del sistema a pale necessario per il mescolamento e la movimentazione del materiale;
- realizzazione della copertura del sistema, con materiale plastico trasparente alla radiazione solare.

Al fine di identificare un valore ragionevole di tali voci di costo, si è rivelato un'importante fonte il *report* finale di Benemann ed Oswald (Benemann e Oswald, 1996). Questo infatti, benché datato, risulta l'unico vero documento a cui è associata una precisa analisi dei costi di installazione delle principali apparecchiature per la produzione di microalghe, in particolare per quanto concerne i *raceway pond*, e di conseguenza costituisce un riferimento per la maggior parte degli studi successivi. Nel caso specifico, poi, per l'analisi dei costi, il *report* citato si riferisce ad un *pond* con estensione superficiale pari a 1 km^2 , come quello esaminato in questa sede.

Per quanto riguarda i costi di preparazione del sito, Benemann riporta un valore pari a 2500 \$/ha che, proiettato al 2013 mediante l'indice di costo M&S diventano 3662 \$/ha. Lo stesso *report* associa alla realizzazione degli argini e dei rinforzi alle pareti dello stagno un costo di 3500 \$/ha, corrispondente ai nostri giorni a 5127 \$/ha.

Relativamente al sistema di mescolamento, si impiega una ruota a sei pale, in grado di provvedere alla movimentazione delle microalghe prodotte. Tale dispositivo, secondo Benemann, richiede una spesa di 5000 \$/ha che, attualizzati, crescono a 7325 \$/ha.

Per quanto concerne il sistema di impermeabilizzazione del fondo dello stagno, Benemann prevede la realizzazione di un semplice strato naturale argilloso. Tuttavia tale accorgimento non si è ritenuto in grado di far fronte alle possibili percolazioni del sistema reagente; si è pertanto ritenuto necessario ricorrere ad una impermeabilizzazione artificiale, costituita da un *liner* di plastica (per esempio HDPE). A tale sistema sono associati costi assai variabili: il più economico è di 3,50 \$/m² (Lundquist *et al.*, 2010).

Poiché i *raceway pond* analizzati da Benemann prevedono il contatto diretto con l'atmosfera, si sono cercate altre fonti per la stima del costo della copertura del reattore.

Essendo i *closed pond* una configurazione del sistema di reazione relativamente recente e attualmente in fase di studio, non è stato possibile reperire informazioni direttamente correlate alla copertura degli stessi. Per effettuare comunque una stima ragionevole, è possibile riferirsi alle spese d'installazione di un film in LDPE rinforzato (trasparente alla luce solare), adatto a coperture di serre, come quello riportato in Figura 3.20.

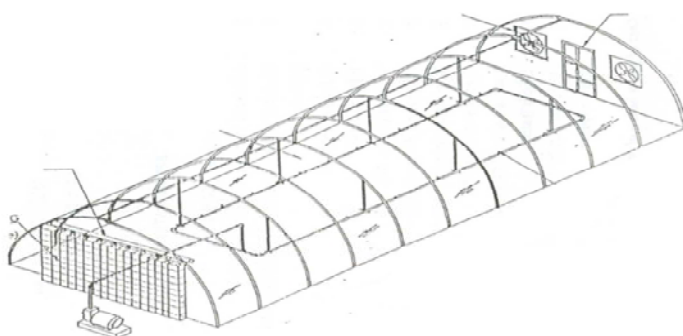


Figura 3.20. Rappresentazione schematica di una struttura rinforzata a film di LDPE per la copertura di serre, esteso alla funzione di covering di closed pond (TNAU Agritech Portal, 2013).

Una struttura di questo tipo ha un costo d'installazione stimato a 3,25 \$/m² (TNAU Agritech Portal, 2013).

Ai costi associati all'installazione, si aggiungono le voci legate all'esercizio del reattore stesso. In particolare necessitano di valutazione il costo dell'elettricità necessaria per l'attivazione del sistema di *mixing* a pale e quello per la termostatazione del sistema (a 25°C). Per quanto riguarda il mescolamento, Benemann riporta un valore pari a 700 \$/ha y, considerando un costo dell'energia elettrica prossimo a quello attuale. Per la valutazione del sistema di termostatazione, è richiesto invece uno studio più approfondito, che viene presentato nel paragrafo successivo.

3.7.2 Termostatazione

Poiché il sistema di reazione è esposto alla radiazione solare ed agli eventi atmosferici, è importante verificare eventuali problemi legati al riscaldamento/raffreddamento della sospensione acquosa di microalghe, che comportano un aumento o diminuzione di temperatura insostenibili per la crescita algale. Per una valutazione del profilo termico assunto dalla massa circolante nel reattore in esame (*closed pond*), è necessaria la risoluzione del seguente bilancio di energia, relativo ad un PFR:

$$\dot{m}c_p \frac{dT}{dx} = \dot{E}_{in} - \dot{E}_{stored} - \dot{E}_{main} - \dot{E}_k - \dot{E}_{LDPE} - \dot{E}_{ref} \quad (3.93)$$

dove:

\dot{m} = portata massiva del mezzo di reazione (acqua), nel caso in esame pari a 1111 kg/s;

c_p = calore specifico del mezzo (approssimato a quello dell'acqua), pari a 4186 J/kg°C;

T = temperatura del mezzo, [°C];

x = coordinata longitudinale del reattore, [m]; poiché la profondità del reattore è modesta (15 cm) ed è previsto un sistema di mescolamento, si considera una variazione di temperatura solamente lungo la coordinata longitudinale;

\dot{E}_{in} = potenza associata alla radiazione solare incidente sul sistema, [W/m];

\dot{E}_{stored} = energia convertita in biomassa, [W/m];

\dot{E}_{main} = energia richiesta per il mantenimento delle microalghe, [W/m];

\dot{E}_k = trasferimento di energia termica conduttivo-convettivo tra il mezzo e l'ambiente circostante, [W/m];

\dot{E}_{LDPE} = potenza associata alla radiazione solare non trasmessa a causa della copertura in LDPE (e quindi riflessa e/o assorbita), [W/m];

\dot{E}_{ref} = potenza associata alla radiazione solare visibile riflessa dal mezzo e dalle alghe sospese in esso, [W/m].

Per applicare tale bilancio, è necessario ipotizzare un *layout* preciso per il *closed pond*, che si rifà a quello di Figura 3.11. In particolare, il PBR di 1 km² di superficie viene pensato come composto da un circuito a 20 canali, aventi ciascuno l'ampiezza di 50 m. La profondità del mezzo (h) è 15 cm; si assume inoltre che lo spazio sovrastante il pelo libero dell'acqua, adibito alla circolazione dei gas, sia pari a 20 cm. Quest'ultimo valore è stato selezionato per evitare di ricorrere ad un sistema di copertura del PBR di dimensioni eccessive. Di conseguenza l'altezza totale del reattore (h_r), dal fondo alla copertura, è pari a 35 cm.

Da tale *layout* deriva un reattore PFR di lunghezza complessiva (L) di 20 km, larghezza di 50 m e altezza totale (liquido+gas) di 0,35 m.

La radiazione solare incidente è l'input energetico al sistema. Per una valutazione qualitativa e quantitativa di tale parametro, è opportuno riferirsi alla distribuzione spettrale della

radiazione solare globale incidente al livello del mare per un valore della *massa d'aria* pari a 1,5. Si riporta in Figura 3.21 la distribuzione spettrale di potenza di riferimento.

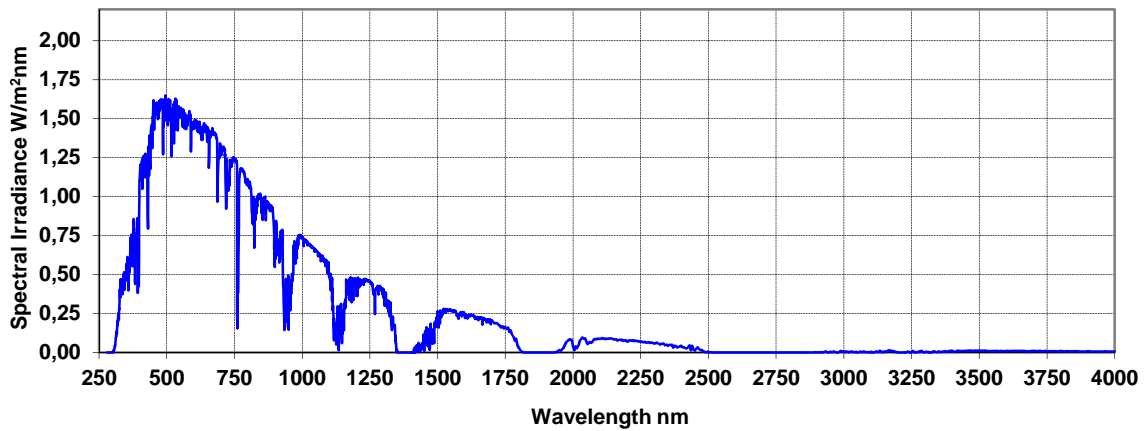


Figura 3.21. Distribuzione spettrale della radiazione solare globale di riferimento.

Dalla figura si può notare la presenza, nella radiazione solare incidente sulla superficie terrestre, di tre componenti: UV, visibile ed IR. Le componenti preponderanti risultano quella infrarossa e la visibile, rispettivamente al 52,4% e al 43% (in termini energetici). L'ultravioletto giunge in superficie con una quota pari al 4,6%. Dell'intero spettro solo la componente visibile è in grado, potenzialmente, di partecipare alla fotosintesi delle microalghe. Tale componente è pertanto definita radiazione fotosinteticamente attiva (PAR). Tuttavia è bene precisare che i pigmenti delle microalghe assorbono preferenzialmente agli estremi della componente PAR (blu e rosso) piuttosto che al centro della banda visibile (verde), che viene infatti riflessa dalla biomassa in crescita. Di conseguenza l'utilizzo della componente PAR è limitato al 30,68% della stessa, come confermato da precedenti studi (Enzo, 2012). Tale condizione è comunque il limite teorico a cui si fa riferimento per le microalghe. Queste infatti presentano nella realtà un'efficienza di utilizzo del PAR inferiore a quanto affermato in precedenza. In sostanza, del 30,68% di radiazione visibile, utilizzabile per la conversione di energia radiante in energia chimica (biomassa), solamente una frazione è effettivamente destinata alla crescita dell'organismo. La restante componente è dissipata come energia termica, contribuendo al riscaldamento del sistema. Infine, considerando \dot{E}_{in} come la potenza incidente sulla copertura in LDPE, il 90% della stesa verrà trasmessa verso il mezzo acquoso e il restante 10%, che viene riflesso, è conteggiato come un termine in uscita.

Alla luce di quanto detto, è possibile concludere che:

- dell'energia totale incidente sul sistema, il 10% non giunge al pelo libero del mezzo acquoso, in quanto trattenuto dalla copertura in LDPE;
- del 90% trasmesso, le componenti infrarossa e ultravioletta sono assorbite in toto dal mezzo acquoso e convertite in energia termica, come si può dedurre dall'elevato

coefficiente di estinzione dell'acqua associato alle predette radiazioni IR e UV (Wu *et al.*, 2009);

- della componente visibile, il 30,68% è assimilato dalle microalghe: una parte di esso è sfruttato per generare biomassa e provvedere alle funzioni vitali del microrganismo e la restante frazione è dissipata come calore;
- la frazione del visibile non sfruttabile dalle piante come PAR (69,32%) è riflessa dal mezzo acquoso; tale fenomeno è dovuto al limitato coefficiente di estinzione dell'acqua associato alle lunghezze d'onda in esame (Wu *et al.*, 2009). Inoltre le stesse alghe in sospensione possono riflettere tale componente delle luce visibile.

Al fine di valutare i costi associati alla termostatazione del PBR, il bilancio di energia (3.93) è stato risolto in quattro differenti condizioni, ciascuna rappresentativa di una particolare stagione dell'anno. Giacché una particella di fluido entrante nel reattore, impiega poco più di una giornata a percorrere il circuito, essa sarà sottoposta ad un'irradianza giornaliera completa. Per una valutazione approssimata del salto termico ad essa associata, si considera per ogni stagione, un valore di irradianza medio (sull'intera giornata), rappresentativo della stagione stessa. In particolare si fa riferimento ai dati di irraggiamento solare totale (diretto e diffuso) relativi all'area di Padova, rilevati su un piano inclinato di 35° (angolazione di *default* per la superficie terrestre rispetto al sole). Per la primavera si fa riferimento ai dati del mese di Aprile, per l'estate di Luglio, per l'autunno di Ottobre e per l'inverno di Gennaio. Per i mesi appena citati, i valori di irradianza giornalieri medi a Padova sono pari rispettivamente a 232,5, 285, 155 e 93 W/m². Per il loro inserimento nell'equazione (3.93) è necessario moltiplicare tali valori per l'ampiezza del canale ($L_r=50$ m).

La componente di energia in ingresso convertita in biomassa (\dot{E}_{stored}) è pari al prodotto della produttività netta ($P = 0,00163$ kg/m²h) con il calore di combustione della biomassa ($E_{bio} = LHV_{alga} = 21,17$ MJ/kg). Anche tale grandezza, ai fini del suo inserimento nel predetto bilancio, deve essere moltiplicata per L_r : si calcolano così 480 W/m. Analogamente, per il calcolo dell'energia immagazzinata in biomassa, si riscontra un valore pari a 82,70 W/m. Per la sua determinazione si è considerata una concentrazione media di alghe nel reattore di 0,45 g/l e una costante di mantenimento di 0,1 d⁻¹.

Infine si precisa il ruolo del termine \dot{E}_k , che esprime lo scambio per conduzione-convezione tra mezzo di reazione e ambiente circostante; questo fenomeno è dovuto al fatto che l'acqua, colpita dalla radiazione solare, tende a scaldarsi e ad assumere temperature superiori all'ambiente stesso. Nello specifico \dot{E}_k considera due contributi: uno ($\dot{E}_{k,1}$) relativo allo scambio per conduzione-convezione da mezzo a terreno (via *liner* di HDPE), l'altro ($\dot{E}_{k,2}$) riguardante il trasferimento convettivo-conduttivo tra mezzo acquoso e aria esterna (attraverso il gas sovrastante l'acqua e la copertura in LDPE). Tali trasferimenti di calore possono essere espressi come segue:

$$\dot{E}_{k,1} = U_{t,1} \left(L_r + \left(\frac{40hL_r}{L} \right) + \left(\frac{2}{20} h \right) \right) (T - T_{soil}) \quad (3.94)$$

$$\dot{E}_{k,2} = U_{t,2} \left(L_r + \left(\frac{40(h_r-h)L_r}{L} \right) + \left(\frac{2}{20} (h_r - h) \right) \right) (T - T_{amb}) \quad (3.95)$$

dove:

$U_{t,1}$ = coefficiente globale di scambio termico, che considera la somma di tre resistenze in serie: mezzo acquoso ($U_{med} \approx \infty$, ovvero resistenza trascurabile rispetto alle altre), *liner* in HDPE di 2 mm ($U_{HDPE}=222,5 \text{ W/m}^2\text{°C}$) e terreno ($U_{clay} = 2 \text{ W/m}^2\text{°C}$)¹⁵. A ciò corrisponde un valore di $U_{t,1}$ pari a $2 \text{ W/m}^2\text{°C}$.

T_{soil} = temperatura del *bulk* del terreno (sottosuolo), non influenzata dalle escursioni termiche giornaliere. Per la primavera, l'estate, l'autunno e l'inverno si sono considerati rispettivamente valori di 12°C , 15°C , 14°C , 4°C .

$U_{t,2}$ = coefficiente globale di scambio termico, che comprende la somma di quattro resistenze in serie: mezzo acquoso ($U_{med} \approx \infty$, ovvero resistenza trascurabile rispetto alle altre), gas sovrastanti ($U_{gas} = 15 \text{ W/m}^2\text{°C}$), copertura di 200 micron in LDPE ($U_{LDPE}=1800 \text{ W/m}^2\text{°C}$) e aria atmosferica ($U_{air} = 15 \text{ W/m}^2\text{°C}$). A ciò corrisponde un valore di $U_{t,2}$ pari a $7,5 \text{ W/m}^2\text{°C}$.

T_{amb} = temperatura dell'ambiente circostante. Per la primavera, l'estate, l'autunno e l'inverno si sono considerati rispettivamente valori medi di 13°C , 23°C , 15°C , 5°C .

Si riportano in Tabella 3.10 i valori numerici delle diverse componenti del bilancio (3.93), relativamente alle quattro condizioni stagionali.

Tabella 3.10. Valori numerici delle diverse componenti del bilancio di energia, ad eccezione del termine conduttivo-convettivo, in quanto variabile lungo il reattore.

Stagione	\dot{E}_{in} [W/m]	\dot{E}_{stored} [W/m]	\dot{E}_{main} [W/m]	\dot{E}_k [W/m]	\dot{E}_{LDPE} [W/m]	\dot{E}_{ref} [W/m]
Primavera	11625	480	82,7	f(T)	1162,5	3119,5
Estate	14250	480	82,7	f(T)	1425	3823
Autunno	7750	480	82,7	f(T)	775	2079,5
Inverno	4650	480	82,7	f(T)	465	1237,3

Per quanto concerne la componente di scambio termico conduttiva-convettiva, essa non è stata riportata in Tabella 3.10, in quanto variabile con la temperatura lungo il PFR.

La risoluzione del bilancio di energia per le quattro condizioni rappresentative delle diverse stagioni, effettuata numericamente mediante apposito programma Matlab[®], offre i risultati schematizzati in Tabella 3.11.

¹⁵ Per il terreno la conducibilità è pari a quella dell'argilla, ovvero $1,5 \text{ W/m}^2\text{°C}$. Poiché a profondità maggiori di 75 cm il suolo non risente delle escursioni termiche giornaliere che si verificano in superficie, si è considerata questa quota per valutare lo spessore del terreno lungo cui avviene l'*heat transfer*. Dopodiché, a profondità maggiori, si assume un mezzo "infinito", avente temperatura di *bulk* pari a T_{soil} .

Tabella 3.11. Risultati del bilancio di energia applicato alle diverse stagioni.

Stagione	T _{in} (°C)	T _{out} (°C)	ΔT (°C)
Primavera	25	26,8	1,8
Estate	25	37	12
Autunno	25	24	1
Inverno	25	12	13

Si può notare come il mezzo acquoso, vincolato ad entrare alla temperatura desiderata di 25°C, subisce nelle diverse stagioni effetti termici netti differenti. In particolare, nella stagione estiva si osserva un notevole aumento di temperatura e in inverno una sua significativa diminuzione. In primavera e in autunno si riscontrano variazioni poco marcate.

Da tali risultati è possibile dedurre le portate (e quindi il costo) di fluido di servizio necessario a mantenere condizioni isoterme nel PBR. Tali informazioni sono ricavabili dalla seguente eguaglianza dei flussi termici:

$$Q = \dot{m}_1 c_p \Delta T_1 = \dot{m}_2 c_p \Delta T_2 \quad (3.96)$$

dove si indica col pedice 1 il mezzo di reazione e col pedice 2 il fluido di servizio. Poiché in entrambi i casi si prevede l'impiego d'acqua, è possibile semplificare l'eguaglianza eliminando il calore specifico.

Nota la portata d'acqua richiesta dal sistema, è possibile dedurne la spesa associata, a partire dal costo unitario. Per la valutazione dei costi sono state fatte le seguenti assunzioni:

- Primavera: il leggero riscaldamento del mezzo richiede un sistema di raffreddamento. A tal scopo è necessaria acqua refrigerata, disponibile a 5°C. Poiché il massimo riscaldamento ad essa consentito è di 10°C (5°C→15°C) e il costo unitario della stessa è 0,313 \$/m³, il costo associato alla stagione primaverile è di 486777 \$/season.
- Estate: il notevole riscaldamento del mezzo di reazione richiede un energico raffreddamento, mediante l'impiego d'acqua refrigerata (vedi punto precedente per le condizioni di utilizzo). Considerando concentrati interamente nella stagione estiva i giorni in cui l'impianto non è operativo (dettati dal valore complementare allo *stream factor*¹⁶, con quest'ultimo assunto pari a 0,93), si riscontra un costo stagionale di 2525000 \$/season.
- Autunno: il leggero raffreddamento del mezzo di reazione richiede un riscaldamento. A tale scopo è sufficiente acqua di torre; la si considera disponibile a 45°C. Poiché il massimo raffreddamento ad essa consentito è di 10°C (45°C→35°C) e il costo unitario della stessa è 0,025 \$/m³, il costo associato alla stagione autunnale è di 21600 \$/season.

¹⁶ Per *stream factor* s'intende il rapporto tra il numero dei giorni in cui è operativo annualmente l'impianto e il numero dei giorni che compongono complessivamente l'anno solare (Barolo, 2012).

- Inverno: il notevole raffreddamento del mezzo di reazione richiede un energico riscaldamento, mediante l'impiego d'acqua di torre (vedi punto precedente per le condizioni di utilizzo). Il costo associato alla stagione invernale è pertanto pari a 281000 \$/season.

Di conseguenza, il costo annuo di esercizio necessario per la termostatazione del reattore è pari a 3314377 \$/anno. Tale onere è fortemente condizionato dalla necessità di raffreddare energeticamente il sistema durante la stagione estiva, mediante costosa acqua refrigerata.

Determinato il costo operativo, resta da valutare il costo d'installazione associato alla termostatazione. Pertanto è necessario determinare la corretta configurazione del sistema volto a garantire nel reattore la temperatura desiderata. A questo proposito si sono valutate differenti alternative, selezionando infine quella più conveniente, che rispettasse allo stesso tempo il vincolo di fattibilità tecnica ed energetica. Ci si riferisce in particolare alla necessità di dotare il sistema di una sufficiente superficie per lo scambio termico.

Si considera come prima alternativa un sistema "esterno" al fotobioreattore. Tale assetto prevede l'impiego di scambiatori a fascio tubiero a monte del PBR, utili a raffreddare/riscaldare preventivamente la sospensione algale, in modo tale da compensare il successivo riscaldamento/raffreddamento nel reattore stesso. Dalla risoluzione del bilancio di energia precedentemente illustrata è evidente come la situazione più gravosa si osservi nel periodo estivo, quando il salto termico del mezzo acquoso per effetto della radiazione solare è di 12°C. Ad esso è di conseguenza associato un carico termico di 55,8 MW.

Per la valutazione dell'area di scambio necessaria allo smaltimento di tale carico termico, si procede nel seguente modo: assumendo ragionevolmente il profilo di temperatura, generato nel PBR per effetto della luce, pressoché lineare, si propone un raffreddamento preventivo della corrente liquida a 19°C. Tale condizione consente di ottenere a valle del reattore una temperatura di 31°C. Di conseguenza si perviene nel PBR ad un profilo di temperatura caratterizzato da un valore medio di 25°C: ovviamente, con tale condizione, nella prima parte del circuito la cinetica sarà più lenta e nella seconda più veloce. Si assume comunque, per semplicità, che il sistema presenti, globalmente, una crescita comparabile a quella di un reattore isoterma a 25°C (nelle simulazioni di processo descritte nel presente Capitolo, si è imposta una temperatura di reazione di 25°C). In ogni caso, la scelta di considerare un profilo di temperatura variabile nel reattore, con media pari proprio a 25°C è solo una semplificazione per stimare in modo sufficientemente accurato l'area di scambio termico necessaria per la termostatazione, che non pesa significativamente sui risultati delle simulazioni precedentemente esposte, così come per quelle del Capitolo 4. Inoltre, i limiti inferiore (19°C) e superiore (31°C) del profilo termico assunto in questa sede rientrano nel *range* di temperature accettabili per la crescita algale (Enzo, 2012).

Alla luce di quanto discusso, si valuta l'area di scambio termico necessaria per raffreddare a monte del PBR la sospensione algale dai 31°C d'uscita dal reattore stesso a 19°C.

Assumendo per uno scambiatore di calore tra due correnti acquose un coefficiente globale di scambio termico pari a $1500 \text{ W/m}^2\text{°C}$ (Kern, 1950), ed essendo il ΔT_{ml} pari a 15°C , dalla (3.68) si deduce un'area di scambio in grado di smaltire $55,8 \text{ MW}$ pari a 2480 m^2 , corrispondenti a circa 26700 ft^2 . Tale situazione stagionale corrisponde alla più gravosa in termini di superficie di scambio necessaria per la termostatazione. Poiché la relazione (3.70), valida per scambiatori a fascio tubiero, è applicabile per sistemi con superfici di scambio non superiori a 5000 ft^2 , si considerano 5 scambiatori da 5000 ft^2 assieme ad un sesto da 1700 ft^2 , in parallelo fra loro. Complessivamente si perviene ad un costo d'installazione di $2549000 \text{ \$}$. Si noti il rilevante peso economico di tale configurazione, che spinge a ricercare alternative progettuali diverse. In particolare si possono valutare delle soluzioni "interne" al PBR, che consentano l'isotermicità del sistema, smaltendo il *duty* di $55,8 \text{ MW}$. Le due possibilità discusse in questa sede sono: scambio termico attraverso i setti del reattore (che generano il sistema a canali) e termostatazione attraverso una rete di tubazioni immerse nella sospensione circolante nel PBR.

Per quanto concerne l'impiego dei setti come sistema di scambio termico, esso è interessante, per il fatto di ricorrere ad una superficie di scambio già prevista nella costruzione del reattore. Ciò che limita la sua realizzazione è eventualmente l'impossibilità a garantire la superficie di scambio necessaria per la termostatazione, come ora si verificherà. Per prima cosa si sottolinea che il coefficiente di scambio termico globale ha valori molto bassi, in quanto limitato dalla velocità della sospensione algale nel PBR (v). Quest'ultima è di $0,15 \text{ m/s}$, essendo la portata volumetrica pari a $1,11 \text{ m}^3/\text{s}$ e la sezione di flusso pari a $7,5 \text{ m}^2$ (20 volte inferiore a quella tipica delle correnti liquide). Da ciò si è pensato di valutare il coefficiente di scambio termico lato sospensione algale (h), che coinciderà ragionevolmente con U . A questo proposito, si è applicata la correlazione di scambio termico tipica di lastre piane, la cui forma generale è:

$$Nu = f(Re, Pr) \quad (3.97)$$

dove:

Nu = numero di Nusselt = hL/k , con h = coefficiente di scambio termico lato sospensione algale, L = lunghezza reattore e k = conducibilità termica dell'acqua (pari a $0,58 \text{ W/m}^2\text{°C}$);

Re = numero di Reynolds della sospensione algale = $\rho vL/\mu$;

Pr = numero di Prandtl = $\mu c_p/k$.

Per semplicità si considerano per tali numeri adimensionali le proprietà dell'acqua pura.

Per sistemi a lastra piana in moto turbolento (passando per il tratto iniziale laminare), la relazione, esplicitata in h , diventa (Welty *et al.*, 2008):

$$h = \frac{0,664k(Re_t)^{1/2}(Pr)^{1/3} + 0,0365k(Pr)^{1/3}[(Re_L)^{4/5} - (Re_t)^{4/5}]}{L} \quad (3.98)$$

dove i pedici t e L del numero di Reynolds si riferiscono rispettivamente alle condizioni transitorie (in cui $Re_t = 2 \cdot 10^5$) e di fine percorso del canale ($L = 20000$ m).

Si riscontra di conseguenza un valore di h pari a $78 \text{ W/m}^2\text{°C}$, ben inferiore al valore tipicamente riscontrabile in scambiatori tradizionali. Assumendo ragionevolmente h pari a U , essendo ΔT_{ml} pari a $14,4\text{°C}$, si deduce dalla (3.68) un'area di scambio di 49679 m^2 . Considerando che i setti sono 19 e che ciascuno offre una due superfici di scambio (una per ogni faccia del setto), si perviene ad una superficie associata ad una singola faccia di un setto pari a 1307 m^2 . Essendo ciascun setto lungo circa 1 km, risulterebbe necessaria un'altezza dello stesso di circa 1,3 m. Tale condizione è impossibile da soddisfare, in quanto di un ordine di grandezza superiore all'altezza di progetto del setto stesso, utile a garantire la circolazione della sospensione nel *pond*.

Resta quindi da valutare l'ultima alternativa progettuale, vale a dire un sistema di tubazioni interno al reattore. Esso può ad esempio essere realizzato immettendo in ogni canale del circuito, a livello del fondo del reattore, un fascio di tubi posti tra due collettori fissati a estremità opposte del *pond*. Per determinare la fattibilità tecnologica del sistema, è necessario stimare la sezione di flusso di ciascun fascio di tubi che garantisca al suo interno una circolazione del mezzo acquoso a velocità relativamente elevate (3 m/s). Considerando come in precedenza la stagione estiva come riferimento, la portata volumetrica di acqua refrigerata necessaria a garantire l'isotermicità è pari a $1,33 \text{ m}^3/\text{s}$. Di conseguenza la sezione di flusso richiesta per il fascio di tubi è pari a $0,45 \text{ m}^2$. Tale sezione deve essere ripartita in un fascio di tubi, ciascuno avente dimensione sufficientemente ridotta da non interferire con la fluidodinamica all'interno del PBR. Selezionando pertanto una dimensione di 2 pollici per tubo, si perviene alla necessità di usufruire di 225 tubi per ogni canale del circuito. Alla luce di tale risultato si deduce l'infattibilità della presente soluzione, essendo la stessa estremamente costosa. Un numero così elevato di tubazioni (in totale pari a 4500), aventi inoltre lunghezza elevata (ciascuna di 1 km), comporterebbe infatti un insostenibile costo d'installazione del sistema.

In conclusione, esplorate diverse alternative progettuali per la termostatazione, risulta evidente come l'unica percorribile sia quella di inserire a monte del PBR degli scambiatori in parallelo, per compensare i raffreddamenti/riscaldamenti dovuti alla radiazione solare. L'adozione di tale sistema comporta, come rilevato in precedenza, la necessità di sostenere un'importante spesa per l'installazione delle apparecchiature di scambio termico. Tuttavia, finché la tecnologia non offrirà alternative più economiche e al tempo stesso rispettanti la fattibilità energetica (meritano ad esempio ulteriori studi lo scorrimento di acqua fredda sul pelo libero della sospensione e l'uso di apposite pellicole schermanti gli IR), tale assetto viene preso come riferimento per la successiva analisi dei costi.

Capitolo 4

Progettazione della sezione di estrazione dell'olio e di sfruttamento della biomassa

In questo Capitolo prosegue la progettazione del processo su scala industriale per la produzione autotrofa di olio da biomassa algale. In particolare, completato il *design* della sezione di crescita delle microalghe, ci si focalizza sul sistema per estrarne l'olio e su quello per lo sfruttamento della biomassa residuale. Analogamente al Capitolo 3, dovendo realizzare una contemporanea sintesi ed analisi del processo, si fa uso del simulatore Aspen Plus[®]. Grazie a tale software è possibile ricavare le condizioni operative caratteristiche del processo, sulla base delle quali procedere all'analisi dettagliata delle singole operazioni unitarie coinvolte.

Lo studio che ci si appresta a presentare prevede l'esame di una particolare configurazione (combustione della biomassa esausta), accompagnato dalla valutazione sulla convenienza di ulteriori assetti di processo.

4.1 Sistema con combustione della biomassa residuale

Come già delineato, l'analisi qui sviluppata focalizza l'attenzione principalmente su uno specifico *layout* del processo, che prevede la combustione della biomassa algale privata dell'olio. In realtà tale assetto è solo uno dei tanti possibili, alcuni dei quali saranno vagliati in seguito, per verificarne la maggiore o minore convenienza rispetto al predetto caso base. Si premette fin d'ora che due soluzioni possibili, quelle che prevedono la gassificazione e la pirolisi della biomassa residuale, sono state escluse a priori dall'analisi, perché studi precedenti hanno già constatato la loro mancanza di convenienza dal punto di vista energetico (Palma, 2011).

4.1.1 Simulazione del processo

Una volta selezionato l'assetto che si desidera indagare, è possibile simularne il funzionamento mediante Aspen Plus[®]. In tale paragrafo sarà descritto nel dettaglio il *flowsheet* del processo, oltre alle specifiche assegnate e ai principali risultati ottenuti.

4.1.1.1 Flowsheet

Il sistema analizzato mediante Aspen Plus® si collega logicamente a valle della sezione di crescita riportata nel Capitolo 3. In particolare, la corrente ALGA (a 25°C e a 1 atm, in uscita dalla centrifuga) diventa *stream* di alimentazione della nuova sezione del processo. Quest'ultima comprende le seguenti operazioni:

- essiccamento della sospensione concentrata in uscita dalla centrifuga;
- estrazione con solvente dell'olio dalle microalghie, con conseguente separazione della fase oleosa dalla biomassa residuale;
- separazione dell'olio dal solvente, con recupero di quest'ultimo e possibilità di riciclarlo. Se si seleziona (come in seguito) un solvente volatile (per esempio esano), si può ricorrere ad un'evaporazione preliminare, seguita da uno *stripping* con vapore: quest'ultimo è da preferire alla distillazione semplice, in quanto esano ed olio presentano una notevole differenza di temperatura d'ebollizione normale (l'olio supera i 330°C, l'esano bolle a 69°C). Inoltre, la sola temperatura d'ebollizione dell'olio richiederebbe in fondo alla colonna un *reboiler* operante con olio diatermico, estremamente costoso e quindi da escludere a priori;
- combustione della biomassa esausta.

Tali condizioni sono state tradotte nel *flowsheet* riportato in Appendice (Figura A.3). In particolare si individuano le seguenti unità:

- sistema di essiccamento della corrente algale umida, rappresentato dalla combinazione dello scambiatore E1 e della camera di flash adiabatico (a 1 atm) FLASH1, atto semplicemente a separare le due fasi generate da E1. Tale unità è necessaria per ridurre il contenuto di umidità in proporzione 1:10 rispetto alla biomassa algale, condizione necessaria per la successiva estrazione con solvente;
- blocco fittizio (B1), modellato come reattore RYield, che scompone un composto non convenzionale come la biomassa nei suoi costituenti, vale a dire biomassa esausta ed olio (quest'ultimo assunto al 40% ponderale). Tale operazione è necessaria per la simulazione delle fasi successive del processo. Si fa presente, soprattutto per la lettura delle diverse *stream tables* riportate in Appendice, che in tale simulazione la biomassa algale contenente olio è stata nominata ALGA, mentre la biomassa esausta viene indicata con ALGA2. Per descrivere l'olio sono stati scelti due tra i principali acidi grassi che lo costituiscono: l'acido palmitico (C₁₆H₃₂O₂) e l'acido arachico (C₂₀H₃₀O₂), indicati come presenti al 50,57% e al 49,43% (Palma, 2011);
- scambiatore E2 che raffredda il materiale essiccato fino a 35°C;
- blocco fittizio (B2), modellato come un separatore (SEP), necessario a separare la biomassa esausta dall'olio e l'umidità residua. Tale operazione non è prevista nella realtà, poiché all'estrattore giunge l'intera corrente essiccata, compresa la frazione

solida; tuttavia, non potendo simulare quest'ultima operazione su Aspen Plus[®], si ricorre a tale accorgimento;

- colonna di estrazione con solvente (EXTRACT), modellata come un sistema di estrazione liquido-liquido (Extract). In tale unità si invia esano (solvente), in grado di recuperare l'olio, separandolo dall'acqua rimanente. Nella pratica si ricorre come detto ad un'estrazione solido-liquido ma, essendo impossibilitati a simulare tale operazione, si esclude a priori la fase solida e si simula l'estrazione coinvolgendo la sola fase liquida;
- evaporatore (scambiatore E3 + flash adiabatico a pressione atmosferica FLASH2, atto a separare le due fasi generate da E3), che rimuove dalla corrente dell'estratto (OLIO+SOL) una notevole quantità di esano, grazie all'elevata volatilità relativa;
- colonna di *stripping* con vapore (STRIPPER), simulata con modello Radfrac, che completa il recupero del solvente, ricircolato (previo *make up*) all'estrattore, assieme all'esano evaporato in precedenza;
- scambiatori E4, E5, E6, rispettivamente: condensatore dell'esano evaporato, raffreddatore a 35°C del solvente di ricircolo e condensatore della corrente di esano e vapor d'acqua in uscita dallo *stripper*. E6 è seguito dal separatore a fiorentina (DEC), che separa le due fasi liquide immiscibili ottenute dalla condensazione: la più leggera (esano) è condensata e ricircolata, la più pesante (acqua) può eventualmente essere inviata al sistema di produzione di vapore;
- blocco fittizio (B3), simulato col modello di reattore RYield, volto a scomporre la biomassa esausta nei costituenti elementari, secondo le proporzioni deducibili dalla composizione elementare dell'alga e dell'olio. Tale unità è necessaria per simulare la successiva combustione, non applicabile a componenti non convenzionali. Si impone che B3 operi a temperatura costante e pari a 35°C: in questo modo si ottiene una corrente di energia (DHFORM) pari in valore assoluto all'entalpia di formazione della biomassa esausta. Questa *stream* di energia è inviata al successivo combustore, per chiudere il bilancio entalpico della combustione della biomassa residuale; l'entalpia di combustione di quest'ultima è infatti data dalla differenza tra l'entalpia di combustione dei costituenti elementari e l'entalpia di formazione della biomassa esausta;
- combustore della biomassa esausta (COMB1), simulato con modello di reattore RStoich, in cui si impone combustione completa della corrente in ingresso, mediante addizione d'aria, a pressione pari a 1 atm e con esercizio adiabatico. In questo modo si ottengono in uscita i fumi caldi di combustione che, raffreddati ad una prefissata temperatura (scambiatore E7), consentono un recupero termico;
- combustore di parte dell'olio estratto (COMB2), simulato con modello di reattore RStoich, in cui si impone combustione completa della corrente in ingresso, mediante

addizione d'aria, a pressione pari a 1 atm ed esercizio adiabatico. Tale unità è necessaria nel caso non si raggiunga l'autosufficienza energetica della sezione di processo in esame¹⁷, nell'ipotesi di sfruttare la sola biomassa esausta. Solamente in questa situazione è richiesta una combustione di una frazione del prodotto principale dell'intero processo. Anche in questo caso i fumi in uscita sono raffreddati per recuperare energia fino a 150°C (scambiatore E9). L'olio non sottoposto a combustione è infine raffreddato a 25°C (scambiatore E8) e pronto ad essere commercializzato.

Per la simulazione del processo così configurato sono stati utilizzati tre modelli termodinamici: nelle apparecchiature che trattano fasi liquide a bassa temperatura e pressione si è adottato il modello NRTL, in cui la solubilità dei gas è stata valutata con la legge di Henry. Per le apparecchiature che trattano sostanze in fase gassosa, a temperature elevate (nello specifico i due combustori), si è applicato il modello di Peng-Robinson con la correzione di Boston-Mathias. Infine, nella simulazione della colonna di stripping, poiché il modello NRTL non garantiva convergenza, è stato applicato il modello BK10. Tale modello consente di trattare sistemi di separazione operanti a basse pressioni (prossime o pari a quella atmosferica), che coinvolgono idrocarburi pesanti (come gli acidi grassi oggetto di studio) assieme a specie organiche volatili (come l'esano). Trova spesso applicazione nei processi dell'industria petrolifera (Jana, 2009). Accanto a ciò è possibile valutare il comportamento del vapor d'acqua mediante l'opzione *Petroleum calculation options*, in cui le sue proprietà vengono calcolate mediante le correlazioni delle *steam tables* ASME 1967. Per favorire la convergenza, si è inoltre impostato il parametro *Absorber*, adatto ad operazioni come assorbimento e lo stesso *stripping*.

Infine è bene precisare che negli scambiatori E4 ed E6 è stata considerata, nella condensazione, la formazione di due fasi liquide immiscibili (*valid phases: Vapor-Liquid-Liquid*): in ingresso a tali unità giungono infatti correnti di vapore composte unicamente da esano ed acqua, che assieme formano un sistema binario avente eteroazeotropo a circa 61,5°C.

4.1.1.2 Specifiche e risultati

Definito il *flowsheet* oggetto della simulazione, si presentano le specifiche associate alle diverse apparecchiature.

¹⁷ È bene precisare che per autosufficienza energetica (più precisamente termica) s'intende, nel presente Capitolo, la condizione per la quale la somma algebrica delle potenze termiche fornite/sottratte al processo è nulla. Ciò consente di soddisfare il primo principio della termodinamica e quindi di conseguire, almeno sulla carta, l'autosufficienza termica. Per rispettare anche il secondo principio sarebbe necessaria un'analisi di pinch. Tuttavia, come verrà spiegato in seguito, essa comporterebbe benefici, sia in termini energetici, che economici, trascurabili: non è pertanto approfondita in questa sede.

Per quanto concerne l'essiccatore, si è impostata nello scambiatore E1 una frazione di vapore in uscita in grado di mantenere in fase liquida una quantità d'acqua accettabile per la successiva *dry extraction* (corrispondente ad un rapporto acqua:alga di circa 1:10 in peso).

Con riferimento all'estrazione con solvente, si è imposto in ingresso alla colonna un quantitativo di esano normalmente impiegato per l'estrazione di olio dalle alghe. In particolare in letteratura si consiglia un rapporto alga:solvente di 1:1 ponderale (Grossmann e Martín, 2011). Pertanto la colonna è alimentata con 1633,33 kg/h di esano. Tale condizione è soddisfatta quasi completamente dal riciclo del solvente proveniente dal decantatore e dal condensatore E4 ed è completata da un modesto *make up* mediante la corrente MUHEX. La colonna è inoltre impostata con 10 stadi, sufficienti ad effettuare una separazione pressoché completa dell'acqua dall'olio.

Poiché in questo modo la corrente di estratto (esano con olio) presenta un quantitativo d'olio modesto in una matrice preponderante di solvente, l'operazione di *stripping* può essere condotta solo dopo una preventiva evaporazione. Quest'ultima è impostata in modo da generare nello scambiatore E3 una frazione di vapore dell'86,5%: in tal modo, gran parte dell'esano, assieme all'acqua eventualmente presente (in tracce) nell'estratto, è rimosso in fase vapore.

La colonna di *stripping*, ovviamente mancante di condensatore e ribollitore, è alimentata in testa dalla *stream* liquida in uscita dall'evaporatore e in fondo da una corrente di vapore d'acqua proveniente dalla rete (linea di bassa pressione). Poiché il sistema lavora a pressione di 1 atm, il vapore di bassa è laminato e surriscaldato. Le condizioni finali d'ingresso di quest'ultimo alla colonna sono 140°C e 1 atm. Si è impostata una portata di vapore pari a 50 kg/h, valore in linea con i quantitativi richiesti rispetto alla portata di fase liquida in ingresso. Il sistema è dotato di 4 stadi ideali; questi risultano, dalla simulazione, necessari (e sufficienti) per garantire la separazione desiderata.

In aggiunta alle predette specifiche, si è impostata a 1100°C la condizione di massima temperatura dei fumi in uscita dai combustori. Oltre tale valore diverrebbe infatti rilevante la produzione di ossidi di azoto. Per conseguire tale specifica è sufficiente variare il quantitativo di aria comburente in ingresso ai due reattori (ARIABIO e ARIAOLIO). Il successivo recupero termico dal raffreddamento dei fumi non si deve spingere al di sotto dei 150°C, valore cautelativo volto ad evitare la condensazione dell'acqua presente nei *flue gas*. Questi infatti, dopo raffreddamento, sono scaricati in atmosfera, cercando per l'appunto di evitare la formazione di pennacchi per condensazione del vapore.

Infine il calore necessario ad assicurare l'autosufficienza termica dell'intero processo, qualora la quota fornita dalla biomassa esausta non fosse sufficiente, è ottenuto bruciando parte dell'olio mediante il blocco COMB2. Il pareggio, in termini di bilancio energetico di primo principio, viene raggiunto variando la *split fraction* dello *splitter* SPLIT, in maniera tale che la somma dei calori scambiati da tutti gli scambiatori del processo sia pari a zero. Questa

specifica permette di soddisfare il primo principio della termodinamica ed è un modo per valutare, in maniera preliminare e semplificata, la convenienza energetica di un processo.

Sulla base delle predette specifiche si è simulata la sezione del processo oggetto di studio. Si è così visto che:

- l'essiccatore è stato impostato correttamente, in quanto ha generato in uscita una corrente di biomassa con il quantitativo di umidità residua desiderato;
- l'estrattore consente di raccogliere nell'estratto il 99,9% dell'olio in ingresso, così come il 100% dell'esano alimentato. La separazione dell'acqua è meno spinta (nel raffinato confluisce il 98,2% dell'acqua in ingresso); tuttavia la fase acquosa residua trasportata dall'estratto è rimossa quasi interamente nel successivo evaporatore;
- l'esano di *make up* necessario a rispettare la specifica in ingresso alla colonna è modesto (0,11 kg/h);
- nell'evaporatore oltre il 97% ponderale dell'esano è separato come fase vapore, parimenti all'acqua residua. In tal modo la corrente che giunge allo *stripping* presenta quasi esclusivamente olio ed esano, quest'ultimo al 18,6% molare. Tale condizione è più consona ad un'operazione come lo stesso *stripping*.
- lo *stripping* si rivela praticamente isoterma (a 120°C), con recupero dell'esano pari al 99,8% in testa e di olio in fondo pari al 99,99%. Da quest'ultimo esce pertanto una *stream* d'olio ad oltre il 99% di purezza, adatta alla successiva commercializzazione.
- per ottenere i fumi di combustione della biomassa a 1100°C è necessario alimentare 9060 kg/h di aria comburente;
- per soddisfare il bilancio di primo principio, è necessario sottoporre a combustione il 22,2% dell'olio estratto: ovviamente tale condizione comporterà una riduzione dei ricavi associati alle vendite dell'olio, ma essa risulta necessaria per garantire una convenienza energetica del sistema;
- per ottenere i fumi di combustione dell'olio a 1100°C è necessario alimentare 4080 kg/h di aria comburente;

Si riportano in Appendice (Tabella A.3) le *stream tables* relative alla simulazione della sezione di processo.

Dall'analisi dei risultati emerge un punto fondamentale: la necessità di "sacrificare" parte del prodotto principale per garantire l'autosufficienza energetica della sezione in esame. Tale risultato era già emerso nei lavori precedenti (Palma, 2011), portando a vagliare ulteriori possibilità impiantistiche (che saranno discusse nel paragrafo 4.2).

Si può notare inoltre che il carico termico dell'essiccatore è estremamente elevato e condiziona dal punto di vista energetico l'intero processo. È a causa della potenza termica richiesta in tale operazione unitaria che quasi un quarto dell'olio deve essere bruciato. Si riassumono in Tabella 4.1 tutti i carichi termici degli scambiatori della sezione in esame.

Tabella 4.1. Carichi termici degli scambiatori della sezione in esame. Le potenze precedute dal segno meno sono potenze da sottrarre al sistema, quelle positive sono invece da fornire.

Unità	Carico termico (kW)
E1	4605,81
E2	-36,84
E3	286,52
E4	-215,25
E5	-29,95
E6	-39,80
E7	-3232,08
E8	-30,93
E9	-1307,48

Dall'analisi di tali dati si conclude che il raffreddamento da 1100°C a 150°C dei fumi di combustione, sia della biomassa sia dell'olio, può essere sfruttato per l'essiccamento della corrente in uscita dalla centrifuga. Tale apporto non è comunque sufficiente a soddisfare l'intero *duty* d'essiccamento, ma è necessaria l'integrazione con un sistema di riscaldamento a vapore, come precisato nel paragrafo dedicato al sistema di *drying*.

In ogni caso è chiaro che l'integrazione energetica del sistema si basa principalmente sul binomio essiccatore-fumi di combustione. Le restanti potenze da fornire/sottrarre non possono essere oggetto di eventuali rigenerazioni termiche, a causa dei profili di temperatura in gioco nei diversi scambiatori di calore. L'unica eccezione potrebbe essere un'integrazione tra il condensatore dei vapori in uscita dall'evaporatore e l'evaporatore stesso. Tuttavia queste due operazioni richiedono particolari apparecchiature che renderebbero complessa nell'esercizio la parziale rigenerazione termica, che in ogni caso comporterebbe benefici in termini economici trascurabili.

A conclusione del paragrafo, si riporta, a puro scopo accademico, una breve analisi dello stesso processo appena descritto, ma relativo ad una corrente di microalghe al 60% di contenuto d'olio. Tale sistema presenta il vantaggio di una maggior quantità di prodotto desiderato, accompagnata però da un minor quantitativo di biomassa residuale, e quindi ad un minor *duty* derivante dai fumi di combustione della stessa. Per ottenere gli stessi risultati, in termini di recupero dei componenti, nell'estrattore e nello *stripper* sono in questo caso necessari rispettivamente 3000 kg/h di solvente e 100 kg/h di vapor d'acqua. Per garantire l'autosufficienza energetica del sistema, il 26,5% dell'olio deve essere sottoposto a combustione. Di conseguenza, rispetto al caso precedente, viene "sacrificata" una maggior frazione di prodotto, che non impedisce comunque di ricavare, in termini assoluti, un maggior

quantitativo di olio da commercializzare. Tuttavia tale risultato è teorico, in quanto difficilmente si riscontrano microalghe con contenuti di lipidi così elevati.

4.1.2 Analisi delle apparecchiature

Dai risultati della simulazione con Aspen Plus[®] è possibile approfondire l'analisi delle apparecchiature coinvolte nella sezione di processo in esame e ricavare quindi tutti i dati necessari alla successiva analisi economica.

4.1.2.1 Essiccatore

Il sistema di essiccamento della biomassa concentrata nella centrifuga è l'unità più energivora del processo. Per ridurre al minimo i costi associati a tale apparecchiatura si ricorre ad un'attenta integrazione energetica: in particolare si sfruttano i fumi della combustione della biomassa esausta e dell'olio per adempiere alla rimozione di umidità dalla corrente algale. Tuttavia il *duty* richiesto da tale operazione è superiore di circa 66 kW alla potenza termica che il raffreddamento dei fumi (da 1100°C a 150°C) è in grado di fornire. Si ricorre pertanto all'ausilio di vapore a bassa pressione, disponibile nella rete dell'impianto, in quantitativi tali da chiudere il bilancio energetico all'essiccatore.

Per realizzare tale operazione si ricorre ad un *dryer* a tamburo rotante, in cui il materiale solido (alghe) ad alto tenore di umidità è immesso ad un'estremità e costretto a circolare in controcorrente rispetto ai fumi di combustione, come si osserva in Figura 4.1.



Figura 4.1. Schema semplificato di un essiccatore a tamburo rotante, con circolazione in controcorrente della frazione solida e dei fumi di combustione.

Il tempo di permanenza del materiale in sistemi di questo tipo è inferiore al minuto (circa 30 secondi). Inoltre, lo scambio termico necessario alla rimozione d'acqua può prevedere, oltre al contatto diretto con la corrente gassosa calda, uno scambio termico indiretto attraverso le pareti. Nel caso in esame questo viene sfruttato per fornire i 66 kW rimanenti mediante vapore a bassa pressione. Il recupero in continuo (a ciclo chiuso) di tale *utility* può essere eventualmente conseguito sfruttando il raffreddamento a 120°C dei *flue gas* da inviare

successivamente al reattore (vedi Capitolo 3). Sottraendo, infatti, alla produzione di energia elettrica una frazione modesta del calore sensibile di tali gas (66 kW sugli 8975 disponibili), si è in grado di provvedere all'evaporazione (e quindi al ricircolo) della corrente di fluido di servizio in uscita dall'essiccatore. Sebbene in seguito, nella valutazione dei costi di esercizio, non si consideri questa possibilità di rigenerazione, si perviene ad un onere modesto. Ai fini dell'analisi economica si assume, pertanto, di ricorrere ad un'alimentazione di vapore a bassa pressione che non preveda la sua continua rigenerazione.

Per la valutazione dei costi dell'apparecchiatura in esame, la letteratura offre dati di costi specifici di essiccatori installati, espressi in dollari per unità di portata d'acqua evaporata (Li e Finney, 2010). In particolare, per essiccatori di biomassa, si riporta un valore di 38000 \$/(t/h)_{acqua evaporata}. Nel caso in esame si impone una rimozione di 6,37 t/h d'acqua. Pertanto il costo dell'essiccatore è pari a 242000 \$ che, aggiornati tenendo conto dell'inflazione, corrispondono a 255000 \$.

Per quanto concerne i costi di esercizio, sono da considerare due voci differenti. La prima riguarda il consumo di energia elettrica associata al funzionamento del tamburo rotante: la fonte citata in precedenza riporta un valore di circa 10 kWh/t_{acqua evaporata} per sistemi come quello in esame. Di conseguenza, considerando la quota d'acqua rimossa, si richiedono 63,7 kW di energia elettrica, corrispondenti a circa 31137 \$/anno (con un costo dell'energia elettrica considerato pari a 0,06 \$/kWh). Infine si deve aggiungere il costo del vapore necessario completare l'essiccamento. Come detto è sufficiente vapore a bassa pressione (7 bar, 165°C), poiché il solido essiccato esce a circa 100°C. Il quantitativo necessario discende dalla seguente equazione:

$$\dot{m} = \frac{Q}{\lambda} \quad (4.1)$$

dove Q è la potenza richiesta per completare l'essiccamento (circa 66 kW) e λ è il calore latente del vapore (2064,92 kJ/kg). Di conseguenza è richiesta una portata di vapore pari a 0,032 kg/s. Considerando il costo del vapore a bassa pressione pari a 0,015 \$/kg, si perviene ad una spesa di 14114 \$/anno.

Poiché l'obiettivo della Tesi è l'analisi economica del processo, non il dimensionamento dettagliato delle apparecchiature, si omette la valutazione delle dimensioni caratteristiche dell'essiccatore. In ogni caso, apparecchiature con potenzialità comparabili a quelle desiderate presentano generalmente diametri di 3 piedi e lunghezze di 8 piedi (Li, 2010).

Si può notare infine come il quantitativo di fumi adoperato per l'essiccamento è pari a circa 14000 kg/h, pari al 44% ponderale della portata di *flue gas* necessaria per il *bubbling* del fotobioreattore. Nello specifico, la corrente complessiva a valle del *dryer* presenta 2288 kg/h di CO₂ rispetto ai 4868 kg/h immessi nel PBR. Un impiego di tali *flue gas* come corrente in ingresso al reattore non è pertanto sufficiente a soddisfare la produzione prestabilita e necessiterebbe di ulteriori gas di combustione. Inoltre, lavorando nei combustori di olio e

biomassa con un elevato eccesso d'aria, risulta in uscita dagli stessi una quantità considerevole di ossigeno, inibitore della reazione di crescita algale. Si ritiene pertanto più opportuna l'ipotesi definita nel Capitolo precedente, vale a dire l'utilizzo dei fumi generati dalla centrale termoelettrica presente nel sito come gas di gorgogliamento. In tal modo i gas a valle dell'essiccamento sono scaricati in atmosfera.

4.1.2.2 Estrattore solido-liquido (*leacher*)

Sebbene nella simulazione con Aspen Plus[®] sia stata impostata una classica estrazione liquido-liquido, nella pratica è necessario ricorrere ad una meno convenzionale estrazione solido-liquido. Tale operazione, denominata anche *leaching*, avviene in apparecchiature dedicate e consente di estrarre da una fase solida un liquido "intrappolato" in essa, mediante l'ausilio di un opportuno solvente. Nel caso in esame si è selezionato l'estrattore continuo Rotocel (Perry e Green, 2008). Esso è costituito da una serie di compartimenti che si muovono lungo una circonferenza passando al di sopra di un disco fisso forato: questo ha il compito di sostenere il solido e presenta un'apertura per lo scarico del solido esausto. Il solido viene alimentato nel compartimento che transita sotto il punto di carico, passa sotto gli spruzzatori del solvente, posti in punti fissi lungo la circonferenza e viene scaricato quando il compartimento in cui è contenuto si trova in corrispondenza dell'apposita apertura praticata nel disco. La soluzione proveniente da ogni compartimento passa attraverso i fori del disco e viene raccolta separatamente al di sotto di esso. Si può realizzare un sistema in controcorrente alimentando il solvente fresco solo nel compartimento che si trova nell'immediata prossimità del punto di scarico del solido e ricircolando la soluzione uscente da ogni compartimento come alimentazione a quello precedente. I principali vantaggi di questo estrattore sono rappresentati dagli ingombri modesti e dalla semplicità ed economicità. In Figura 4.2 si riporta una rappresentazione di un tipico estrattore Rotocel.

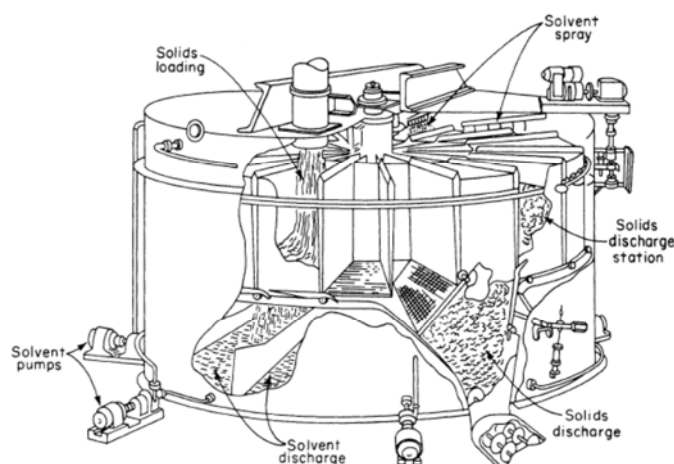


Figura 4.2. Rappresentazione di un estrattore Rotocel (Perry e Green, 2008).

Per la valutazione dei costi di tale apparecchiatura e della sua installazione è necessario effettuare un dimensionamento di massima. A tale scopo, si devono determinare il numero di stadi e il tempo di residenza per singolo stadio, a partire dalla relazione di equilibrio biomassa-olio-esano (Bieber *et al.*, 2008).

Una relazione di equilibrio per un sistema simile a quello in esame (semi di colza-olio-esano) è stata ricavata in precedenza (Zaher *et al.*, 2004). In particolare si è riscontrata la seguente relazione di equilibrio tra il rapporto ponderale di olio in esano (Y^*) e il rapporto ponderale di olio in biomassa (X):

$$Y^* = mX \quad (4.2)$$

con $m = 3,255$.

Tale relazione di equilibrio è accompagnata dalla seguente retta operativa:

$$Y = \frac{F_{solids}}{F_{solvent}}(X - X_e) + Y_u \quad (4.3)$$

dove:

F_{solids} = portata di solido “inerte” (biomassa residua), pari a 980 kg/h;

$F_{solvent}$ = portata di liquido “inerte” (solvente), pari a 1633,33 kg/h;

X_e = rapporto ponderale di olio in biomassa in ingresso, pari 0,666;

Y_u = rapporto ponderale di olio in solvente in uscita, pari a 0,4.

Tale retta operativa ha come estremi il predetto punto (X_e, Y_u) e il punto (X_u, Y_e), dove X_u è il rapporto ponderale di olio in biomassa in uscita ($3,2 \cdot 10^{-4}$) e Y_e è il rapporto ponderale di olio in solvente in ingresso (pari a zero). Si riporta in Figura 4.3 la rappresentazione sul piano (X, Y) delle condizioni di equilibrio e di esercizio del sistema in esame.

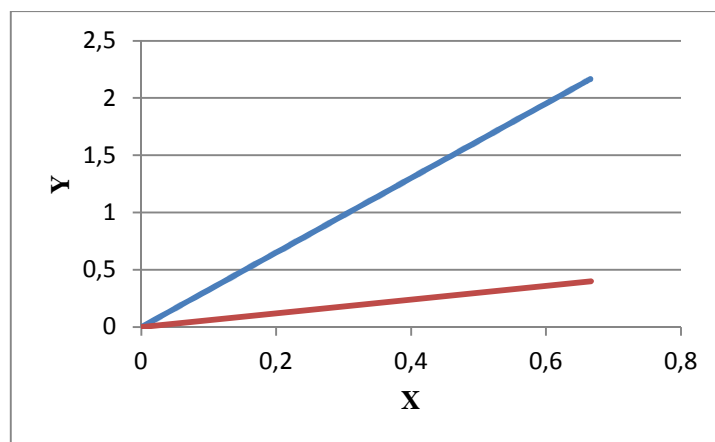


Figura 4.3. Rappresentazione sul piano (X, Y) delle condizioni di esercizio (in rosso) e di equilibrio (in blu) relative al sistema in esame, sottoposto a leaching.

Dalla costruzione della retta di equilibrio e di quella di esercizio è possibile ricavare il numero di stadi ideali associati a tale operazione, pari a 5. Considerando che il tempo di residenza complessivo nel sistema è tipicamente 1 h (Bieber *et al.*, 2008), il tempo di contatto per singolo stadio è di circa 12 minuti.

Sulla base delle precedenti considerazioni è possibile ricavare, attraverso appositi grafici, il costo dell'apparecchiatura acquistata (Ulrich e Vasudevan, 2004), pari a 50000 \$. considerando il *bare-module cost factor* pari a 2,3, si perviene ad un costo dell'apparecchiatura installata di 150000 \$ (già aggiornato tenendo conto dell'inflazione).

A questo è da aggiungere il costo di esercizio legato all'energia elettrica richiesta per il funzionamento dell'estrattore Rotocel, pari a 23 kWh/t_{olio} (Bieber *et al.*, 2008): di conseguenza il consumo energetico è di circa 15 kW. Considerando il costo dell'energia elettrica pari a 0,06 \$/kWh, si perviene ad una spesa di circa 7332 \$/anno.

Infine, si riporta in tale paragrafo il costo relativo al *make up* di esano. Essendo il recupero dello stesso solvente nel processo praticamente totale, l'onere associato a tale additivazione risulta modesto. È infatti necessario alimentare al sistema solamente 0,11 kg/h che, con un costo unitario pari a circa 1 \$/kg (icispricing.com, 2013), si traduce in un costo complessivo di 896 \$/anno.

4.1.2.3 Stripper

Con l'ausilio del simulatore Aspen Plus[®] è possibile effettuare un dimensionamento della colonna di *stripping*, sulla base delle portate ottenute dalla simulazione stessa. Dovendo trattare composti oleosi, che tendono a causare un rilevante sporcamento delle apparecchiature, si sconsiglia l'utilizzo di corpi di riempimento. Nel caso in esame sarebbe consigliato l'utilizzo di piatti forati appositamente progettati per evitare intasamenti indesiderati. Mancando in Aspen Plus[®] un prodotto di questo tipo, si è effettuato il *sizing* selezionando piatti forati standard. I calcoli sono vincolati ad una percentuale di *flooding* dell'80%. Per la valutazione del diametro richiesto (D), è da precisare un'opportuna distanza tra i piatti (H), che normalmente è impostata di *default* a circa 0,6 m. Tuttavia, dovendo nel caso in esame processare portate relativamente modeste, si è applicato un procedimento iterativo che generasse come diametro della colonna un valore desunto dalla relazione (Guarise, 2000):

$$H = 0,41\sqrt{D} \quad (4.4)$$

In questo modo si è ottenuto un *tray spacing* di 18 cm, accompagnato da un diametro di 19,2 cm (arrotondato per eccesso a 20 cm). Si può notare come dal dimensionamento risulti una colonna di dimensioni estremamente ridotte, lontane dalle misure tipiche delle colonne industriali. Ciò è legato al fatto che questo facile *stripping* richiede una portata modesta di vapore d'acqua. Considerando un'efficienza totale della colonna del 50%, il numero di stadi reali è pari a 8. Ciò, unito all'aggiunta di 1 m in testa per favorire la separazione dei vapori e di 1 m in fondo per garantire un *holdup* sufficiente, porta ad un'altezza totale (H_{tot}) di 3,26 m. Il fattore di forma H_{tot}/D risultante è di circa 16: non è pertanto necessaria una progettazione

statica particolare. Da tale *design* è possibile ricavare il costo del mantello della colonna installata, mediante la seguente formula di Guthrie (Douglas, 1988):

$$IC [\$] = \left(\frac{M\&S}{280}\right) 101,9(D[ft])^{1,066}(H_{tot}[ft])^{0,802}(2,18 + F_C) \quad (4.5)$$

Poiché l'apparecchiatura è in condizioni standard, F_C è pari a 1 ed il costo complessivo risulta di 7589 \$. Nella valutazione dei costi dell'apparecchiatura installata, si omette quello relativo ai piatti, essendo di numero limitato e quindi trascurabili in termini di spesa da sostenere.

Altro costo associato allo *stripping* è quello di esercizio, mediante continuo rifornimento di vapore a bassa pressione dalla rete. Essendo la portata richiesta pari a 50 kg/h, si perviene ad un costo di circa 6110 \$/anno.

4.1.2.4 Combustore della biomassa esausta

Per la combustione della biomassa residuale proveniente dall'estrattore, si è selezionato un combustore a griglia *stoker*. Tale sistema effettua la combustione per incenerimento diretto del combustibile solido in ingresso, assieme all'immissione del quantitativo di aria comburente prestabilito. Nello specifico, tale combustore è dotato di una griglia, fissa o mobile, sulla quale poggia il combustibile; essendo la griglia stessa forata, è possibile insufflare da sotto la corrente d'aria comburente, favorendo il contatto con il solido da bruciare. La camera di combustione prevede inoltre un sistema di scarico delle ceneri generate dall'incenerimento. Nel caso in esame, ovviamente, i fumi di combustione non cederanno calore in caldaia, ma saranno inviati all'essiccatore della biomassa. Si riporta in Figura 4.4 la rappresentazione di un tipico inceneritore a griglia *stoker*.

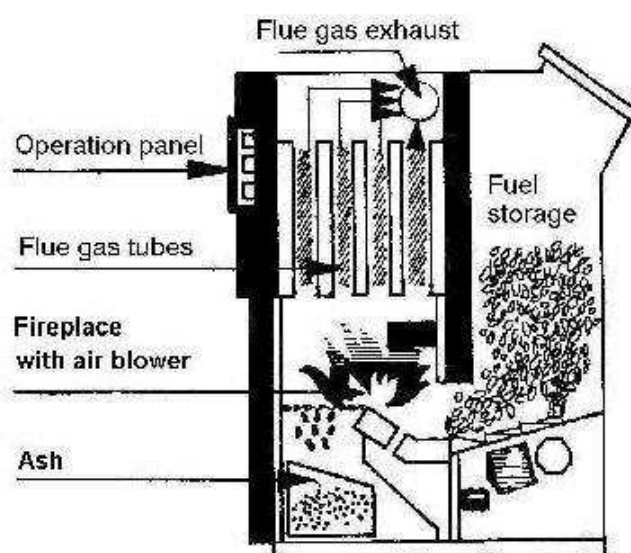


Figura 4.4. Rappresentazione schematica di un combustore *stoker*.

Il sistema non prevede, se non per la fase di avviamento, l'impiego di gas metano per coadiuvare la combustione della biomassa, in quanto l'autosostentamento del processo è possibile per comburenti con potere calorifico inferiore maggiore di 5-6 MJ/kg (Del Tedesco, 2008). Tale condizione è largamente soddisfatta per la biomassa residuale: si esclude pertanto nella valutazione dei costi l'onere di alimentazione del metano.

Per la valutazione del costo dell'apparecchiatura installata, si è partiti dall'analisi dei dati relativi ad impianti analoghi, ma di potenzialità maggiori, di cui si riportano in Tabella 4.2 le informazioni più importanti.

Tabella 4.2. Costo di combustori stoker installati per tre differenti potenzialità (Antares Group, 2003).

Potenzialità (t/giorno)	Costo apparecchiatura installata (\$)
100	4630000
600	23430000
900	30360000

A partire da tali valori è stato possibile stimare un esponente di costo pari a 0,8, che consente di valutare il costo di apparecchiature analoghe a quelle analizzate, ma con potenzialità differenti, mediante l'equazione:

$$\frac{C_2}{C_1} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^n \quad (4.6)$$

dove:

1,2 = pedici per indicare due apparecchiature differenti;

C = costo dell'apparecchiatura installata;

n = esponente di costo (in questo caso pari a 0,8);

A = attributo di costo dell'apparecchiatura, in questo caso la portata di comburente trattata.

Nel caso in esame, considerando come "Apparecchiatura 1" la prima di quelle espresse in Tabella 4.2 e come "Apparecchiatura 2" quella del processo oggetto di studio (avente $A_2=23,52$ t/giorno), si calcola un costo dell'apparecchiatura installata pari a 1454500 \$. Tale valore necessita di ulteriore maggiorazione per tener conto dell'inflazione (dal 2003 ai giorni nostri), generando un costo finale di 1988350 \$.

A tale onere va aggiunta la spesa associata alla leggera pressurizzazione dell'aria comburente per vincere le perdite di carico attraverso il sistema di combustione. A tale scopo, si dota il sistema di una turbosoffiante, che fornisca principalmente energia cinetica all'aria piuttosto che energia di pressione. La valutazione dei costi di tale apparecchiatura installata si è fatta attraverso una correlazione, valida per compressioni di massimo 10 psi (Peters e Timmerhaus, 1980):

$$IC_{blower}[\$] = \left(\frac{M\&S}{260}\right) 506(Q_1[ft^3/min])^{0,598} \quad (4.7)$$

Nota la portata d'aria aspirata (Q_1), si ricava un costo d'installazione pari a 458500 \$. Considerando di dover vincere perdite di carico pari proprio a 10 psi (circa 0,68 atm), il rapporto di compressione risultante (r) è pari a 1,68. Di conseguenza è possibile dedurre la potenza teorica (\dot{W}_{iso}) richiesta per una compressione adiabatica e reversibile (isoentropica), attraverso l'equazione:

$$\dot{W}_{iso}[W] = \frac{\gamma}{\gamma-1} P_1 Q_1 \left[\frac{P_2}{P_1}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (4.8)$$

dove:

$\gamma = c_p/c_v$, dove questi ultimi sono relativi all'aria; per il sistema in esame, γ è pari a 1,4;

P_1 = pressione di aspirazione del sistema di compressione, pari a 101325 Pa;

P_2 = pressione di mandata del sistema di compressione, pari a 170226 Pa;

Q_1 = portata in ingresso della miscela gassosa, pari a 2,13 m³/s.

Nel caso in esame \dot{W}_{iso} risulta pari a 120,88 kW.

Di conseguenza, noto il rendimento isoentropico del sistema di compressione (valore tipico: 0,9), la potenza effettiva richiesta (\dot{W}_{eff}) è pari a 134,31 kW.

Se l'energia elettrica costa $C_{en.el.}$ [\$/kWh] e il motore elettrico ha efficienza η_{mot} , il costo (OC_{compr}) di esercizio della soffiante è:

$$OC_{blower}[\$/h] = C_{en.el.} \frac{W_{eff}}{\eta_{mot}} \quad (4.9)$$

Poiché $C_{en.el.} = 0,060$ \$/kWh e η_{mot} vale tipicamente 0,9, il sistema di compressione richiede costi di esercizio pari a 73000 \$/anno.

4.1.2.5 Combustore dell'olio

Al fine di realizzare la combustione di parte dell'olio estratto, si è deciso di selezionare un combustore *fire-tube* come quello riportato in Figura 4.5.

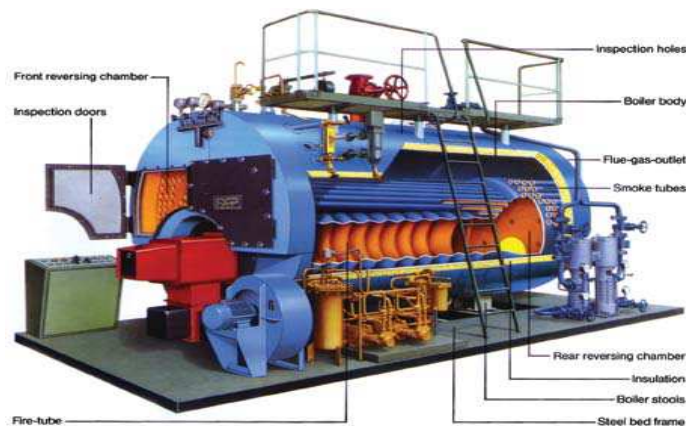


Figura 4.5. Rappresentazione schematica di un combustore *fire-tube* (Eoff, 2008).

Tale sistema prevede un bruciatore in cui confluiscono sia l'olio da sottoporre a combustione, sia il flusso d'aria comburente. La fiamma che si genera dalla reazione, assieme ai fumi di

combustione, confluiscono in un tubo centrale, normalmente a contatto con un sistema di produzione di vapore. Nel caso in esame, invece, tale tubazione è inviata, assieme ai *flue gas* del combustore della biomassa, all'essiccatore. Anche in questo caso il sistema non prevede, se non per la fase di avviamento, l'impiego di gas metano per coadiuvare la combustione, in quanto l'autosostentamento del processo è possibile per comburenti con potere calorifico inferiore maggiore di 5-6 MJ/kg (Del Tedesco, 2008). Tale condizione è largamente soddisfatta per l'olio: si esclude pertanto nella valutazione dei costi l'onere di alimentazione del metano nel sistema.

Per la valutazione del costo dell'apparecchiatura installata si segue una procedura analoga a quella per il combustore di biomassa, in quanto sono disponibili dati di apparecchiature simili, ma a diversa potenzialità. In questo caso tale parametro è espresso in termini di potenza termica sprigionata dal sistema. Si riporta in Tabella 4.3 il riassunto di tali informazioni.

Tabella 4.3. Costo di combustori fire-tube installati per due differenti potenzialità (Eoff, 2008).

Potenzialità (kW)	Costo apparecchiatura installata (\$)
224	135000
448	205000

A partire da questi dati è possibile stimare un esponente di costo (n) pari a 0,6; esso consente di valutare il costo di apparecchiature analoghe a quelle analizzate, ma con potenzialità differenti, mediante l'equazione (4.6). In questo caso l'attributo di costo dell'apparecchiatura è la potenza termica liberata dal sistema.

Considerando come "Apparecchiatura 1" una qualsiasi di quelle espresse in precedenza e come "Apparecchiatura 2" quella del processo oggetto di studio (avente $A_2=1307$ kW), si perviene ad un costo dell'apparecchiatura installata pari a 389700 \$. Tale valore necessita di ulteriore maggiorazione per tener conto dell'inflazione (dal 2008 ai giorni nostri), generando un costo finale di 413000 \$.

A tale onere va aggiunta la spesa associata alla leggera pressurizzazione dell'aria comburente per vincere le perdite di carico attraverso il sistema di combustione. Per conseguire tale obiettivo, si dota come in precedenza il sistema di una turbosoffiante. Per la valutazione dei costi dell'apparecchiatura installata si fa riferimento alla correlazione (4.7): nota la portata d'aria aspirata (Q_1), si ricava un costo d'installazione pari a 284529 \$.

Considerando di dover vincere perdite di carico pari proprio a 10 psi (circa 0,68 atm), il rapporto di compressione risultante (r) è pari a 1,68. Di conseguenza è possibile dedurre la potenza teorica (\dot{W}_{iso}) richiesta per una compressione adiabatica e reversibile (isoentropica), attraverso l'equazione (4.8). Nel caso in esame \dot{W}_{iso} risulta pari a 54,43 kW.

Di conseguenza, noto il rendimento isoentropico del sistema di compressione (valore tipico: 0,9), la potenza effettiva richiesta (\dot{W}_{eff}) è pari a 60,48 kW.

Se l'energia elettrica costa $C_{en.el.}$ [\$/kWh] e il motore elettrico ha efficienza η_{mot} , il costo (OC_{compr}) di esercizio della soffiante è dato dall'equazione (4.9). Poiché $C_{en.el.} = 0,060$ \$/kWh e η_{mot} vale tipicamente 0,9, il sistema di compressione presenta costi di esercizio pari a 32800 \$/anno.

4.1.2.6 Rete di scambiatori

La valutazione dei costi di esercizio e d'installazione degli scambiatori verte sulla scelta di non effettuare ulteriori integrazioni energetiche oltre a quella associata all'essiccamento della biomassa. Tale scelta, come precedentemente affermato, deriva dall'impossibilità di ricavare benefici economici tangibili da eventuali rigenerazioni termiche.

Merita innanzitutto un'analisi differente dai restanti scambiatori il sistema di raffreddamento della biomassa essiccata (scambiatore E2). Tale sistema coinvolge una fase solida particellare, da raffreddare da 100°C a 35°C mediante acqua di pozzo (25°C→35°C). Per conseguire tale obiettivo si ricorre ad un sistema a piastre tra le quali è fatto scorrere il solido, caricato dall'alto e quindi movimentato per gravità. All'interno delle piastre, distanziate di circa 2 cm, scorre l'acqua di raffreddamento. Si riporta in Figura 4.6 un tipico schema di tale apparecchiatura.

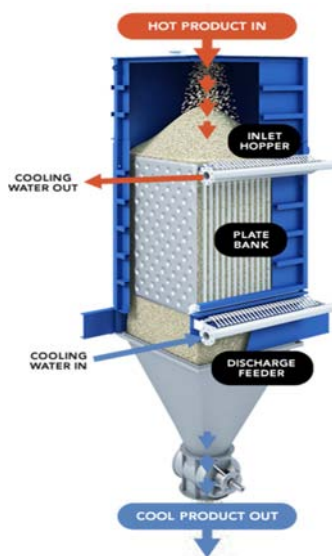


Figura 4.6. Schema di un raffreddatore di particelle solide (Solex Thermal Science®).

Per la valutazione della superficie di scambio richiesta da tale apparecchiatura, si ricorre alla classica equazione di scambio termico:

$$Q = UA\Delta T_{ml} \quad (4.10)$$

dove:

Q = potenza termica scambiata (36,84 kW);

U = coefficiente di scambio termico globale, assimilabile in tal caso al coefficiente di scambio termico della biomassa (circa 20 W/m²K)¹⁸, essendo la resistenza di maggiore entità;

¹⁸ (Perry e Green, 2008).

A = area di scambio (m^2);

ΔT_{ml} = differenza di temperatura media logaritmica, pari a 29,38 K.

Si calcola così $A = 63 m^2$. Da tale parametro è possibile ricavare il costo dell'apparecchiatura installata, mediante correlazioni o come in questo caso da grafici (Ulrich e Vasudevan, 2004).

Si perviene ad un costo di circa 15000 \$ che, aggiornato al 2013 diventa di 19550 \$.

Per quanto concerne il costo di esercizio di tale scambiatore, è possibile ricavare la portata d'acqua di pozzo (\dot{m}) necessaria a conseguire lo scambio termico desiderato, mediante la seguente equazione:

$$\dot{m} = \frac{Q}{c_p \Delta T} \quad (4.11)$$

Essendo per l'acqua di pozzo $c_p = 4186 J/kgK$ e il ΔT di riscaldamento pari a $10^\circ C$ (da $25^\circ C$ a $35^\circ C$), si ricava una portata di 0,88 kg/s a cui è associato un costo di 1290 \$/anno.

Per quanto concerne i restanti scambiatori, si riporta in Tabella 4.4 un riassunto delle principali voci ad essi associati, unite al costo d'installazione e di esercizio degli stessi.

Tabella 4.4. Riassunto delle condizioni degli scambiatori del sistema in esame, con relativi costi di esercizio e d'installazione.

Unità	Q (kW)	Utility	U (W/m ² K) ¹⁹	Q/S (kW/m ²)	Portata utility (kg/s)	Costo esercizio (\$/anno)	A (m ²)	Costo d'installazione (\$)
E3	286,52	vapore bassa P (7 bar, 165°C)	-	40	0,14	61042	7,163	34054
E4	-215,25	acqua di torre (35°C→45°C)	700	-	5,14	3769	5,95	27293
E5	-29,95	acqua di pozzo (25°C→35°C)	500	-	0,715	1048	3,74	20205
E6	-39,8	acqua di torre (35°C→45°C)	800	-	0,95	697	1,07	8952
E8	-30,93	acqua refrigerata (5°C→15°C)	625	-	0,74	6793	0,92	8094

I ΔT_{ml} sono deducibili dalle *stream tables* allegare in Appendice. Per la valutazione dei costi degli scambiatori installati si è fatto riferimento alla seguente equazione (Douglas, 1988):

$$IC [\$] = \left(\frac{M\&S}{280}\right) 101,3(A[ft])^{0,65}(2,29 + F_C) \quad (4.12)$$

dove:

A = area di scambio (ft^2);

F_C = fattore correttivo per tener conto della particolare configurazione dello scambiatore. Tutte le unità descritte in Tabella 4.4 sono in condizioni standard ($F_C = 1$), ad eccezione di E3, configurato come un sistema Kettle, e quindi caratterizzato da un F_C di 1,35.

¹⁹ Valori tipici di U per i diversi scambiatori indagati sono riscontrabili in (Coulson *et al.*, 1999).

4.1.2.7 Sistema di pompaggio e decanter

L'obiettivo del presente lavoro consiste nell'effettuare una stima del capitale da investire per l'intero processo. Tale valutazione presenta ovviamente un'accuratezza consona allo studio da eseguire: in questo caso è sufficiente effettuare una cosiddetta stima di studio, realizzabile mediante analisi delle principali apparecchiature del processo. Da queste sono escluse le pompe, poiché processano portate nettamente inferiori rispetto alla sezione di crescita algale. Si considera pertanto trascurabile il loro apporto nella valutazione complessiva dei costi. Analogamente si estende tale considerazione al separatore a fiorentina, necessario allo smiscelamento delle fasi in uscita dallo *stripper*.

4.2 Alternative progettuali

Terminata la discussione sul caso base analizzato, che prevede estrazione a secco e combustione della biomassa esausta, vengono di seguito vagliate ulteriori alternative progettuali. Tale studio mira ad evidenziare eventuali assetti maggiormente convenienti di quello appena analizzato, in termini prettamente energetici.

4.2.1 Wet extraction e combustione della biomassa residuale

Dai risultati del caso base del paragrafo 4.1 è emerso che l'incidenza del costo di esercizio associato all'essiccamento della biomassa è rilevante. Negli ultimi anni la ricerca si è concentrata sullo studio di tecnologie alternative atte a recuperare l'olio dalla biomassa algale. In particolare è stata proposta la cosiddetta estrazione ad umido (*wet extraction*), in grado di prelevare gli acidi grassi dalle cellule ad alto tenore di umidità (Caldana, 2012). Beneficio maggiore di tale procedura è la riduzione dei costi associati all'essiccamento delle microalghe in uscita dalla centrifuga: per poter svolgere l'estrazione a umido è infatti possibile immettere nel sistema alghe contenenti acqua fino al 40% in peso. Tuttavia gli studi di tale operazione sono ancora in fase preliminare. Di conseguenza l'analisi che ci si appresta a svolgere su tale assetto prescinde dal particolare sistema adottato per la *wet extraction* (presumibilmente esso consisterà comunque in un sistema "a vite" sotto pressione).

Definita l'umidità massima ammissibile nella corrente che alimenta l'estrattore, è possibile realizzare un *flowsheet* del processo come quello riportato in Appendice (Figura A.4).

Tale processo prevede le stesse operazioni del precedente caso base, con l'eccezione di un'unità: l'essiccatore della biomassa esausta (scambiatore E10 + camera di flash FLASH3).

Inoltre, dovendo estrarre e poi *striappare* un sistema a maggior contenuto d'acqua rispetto al caso precedente, è richiesta una quantità di solvente 5 volte superiore, che si traduce in un aumento di vapore di *stripping* pari al 40%. Ciò porta alla necessità di bruciare comunque il

22,2% d'olio per garantire l'autosufficienza energetica del processo, analogamente al sistema con *dry extraction*.

Ciò non stupisce, considerando il fatto che nel processo a *wet extraction*, il *duty* che si risparmia nell'essiccatore a monte dell'estrattore è comunque "speso" nel secondo essiccatore, necessario ad immettere nel combustore la biomassa esausta, che deve contenere poca umidità per non compromettere l'esercizio dell'inceneritore stesso. Si riportano per completezza in Appendice (Tabella A.4) le *stream tables* relative alla simulazione di questa sezione di processo.

In conclusione la valutazione energetica del processo, in termini di bilancio di primo principio, porta a risultati analoghi per i due diversi sistemi di estrazione (dalla biomassa secca e umida). Tuttavia, considerando ancora in fase embrionale lo studio delle tecnologie per estrarre effettivamente a umido l'olio dalla biomassa, si preferisce portare avanti nell'analisi il sistema *dry*.

4.2.2 Digestione anaerobica della biomassa residuale

Dai paragrafi precedenti si è constatato che, ricorrendo alla combustione della biomassa esausta, non è possibile garantire l'autosufficienza energetica del processo, se non bruciando parte dell'olio estratto. Viene pertanto analizzata anche una soluzione alternativa di sfruttamento della biomassa residuale, vale a dire la digestione anaerobica della stessa. Tale processo, condotto a circa 35°C, consente, mediante l'impiego di opportuni batteri e in assenza di ossigeno, di convertire parte della biomassa esausta in biogas. Tale prodotto consiste essenzialmente in una miscela di metano e anidride carbonica, in proporzioni variabili (di solito: 60% CH₄ e 40% CO₂), utile a ricavare energia per il processo. Ulteriore prodotto della digestione è il cosiddetto digestato, che trova eventualmente impiego come fertilizzante. Si distinguono due diverse tipologie di digestioni anaerobiche:

- digestione a umido, in cui il solido ha tenore di umidità superiori all'85% ponderale;
- digestione a secco, in cui il contenuto d'acqua varia dal 55% all'80% in peso.

Lo schema del processo così concepito può essere rappresentato dal *flowsheet* riportato in Appendice (Figura A.5). Considerando che la biomassa esausta può presentarsi al digestore a tenori di umidità molto elevati, ma al tempo stesso è necessario effettuare l'estrazione dell'olio in condizioni di umidità non superiori al 40% (*wet extraction*), si è deciso di prendere i seguenti accorgimenti:

- l'essiccamento della corrente in uscita dalla centrifuga è effettuato in modo da ottenere una frazione solida con contenuto d'acqua del 40% in peso: tale condizione consente una successiva estrazione ad umido;
- parte dell'acqua rimossa nell'essiccatore è condensata e inviata assieme alla biomassa esausta umida al digestore, in modo che il sistema presenti complessivamente un

contenuto d'acqua pari al 55% in peso (condizione minima per una digestione a secco).

La corrente di biomassa esausta al 55% d'acqua è inviata ad un blocco fittizio (B3), modellato con un reattore RYield (fatto esercire isotermicamente a 35°C), che ha lo scopo di simulare la produzione di biogas per digestione anaerobica; la predetta fase gassosa è inviata successivamente alla combustione per recuperare energia termica. Dalla letteratura (Mussnug *et al.*, 2010) emerge come *Scenedesmus obliquus*, microalga coinvolta nel processo in esame, sia la peggiore tra quelle indagate in termini di resa di biogas (circa 251 ml di biogas/g di biomassa, con il biogas al 62% volumetrico di metano). Ciò ovviamente limita le potenzialità della digestione anaerobica. Nello specifico, dai 980 kg/h di biomassa esausta in ingresso sono prodotti circa 97 kg/h di metano e circa 163 kg/h di CO₂. Tale condizione non permette di ottenere autosufficienza energetica senza bruciare parte dell'olio estratto. Anzi, rispetto alla combustione di biomassa esausta, la percentuale d'olio inviato al combustore è addirittura superiore (44,2%, rispetto a 22,2%).

Da tale risultato si è portati quindi a considerare energeticamente più vantaggioso estrarre a secco l'olio dalle microalghe e bruciare la biomassa esausta, rispetto a trattare quest'ultima in digestori anaerobici. Questa conclusione non ha comunque valore assoluto, ma è senz'altro veritiera per il caso in esame, in cui si tratta la specie algale meno propensa a generare biogas per digestione anaerobica.

Si precisa infine che, per chiudere il bilancio di primo principio, non è stato considerato il *duty* da fornire per mantenere isoterma il digestore (sede di reazioni nel complesso endotermiche). Tale aspetto può comunque solamente peggiorare una situazione già sfavorevole come quella appena descritta. In ogni caso, si riportano per completezza in Appendice (Tabella A.5) le *stream tables* relative alla simulazione di questa sezione di processo.

4.2.3 Hydrothermal liquefaction

Un'ultima analisi verte su un processo attualmente in fase di studio per applicazioni su biomasse algali, vale a dire l'*hydrothermal liquefaction*. Tale operazione prevede di inviare la biomassa in un reattore assieme ad acqua la quale, ad elevate pressioni e temperature, è in grado di liquefare la biomassa stessa (Valdez *et al.*, 2012). Risultato finale di tale trattamento sono:

- una fase oleosa, grezza, da commercializzare (seppur di valore inferiore rispetto all'olio estratto con solvente);
- una fase gassosa, composta essenzialmente da metano, anidride carbonica, idrogeno, azoto, etano ed etilene;

- uno *slurry* acquoso, contenente la biomassa residua, separato dalla fase oleosa a valle dell'*hydrothermal liquefaction*. In seconda battuta, un'opportuna filtrazione provvede alla separazione della fase acquosa dal bioresiduo.

Tale procedura può essere schematizzata come nel *flowsheet* presente in Appendice (Figura A.6). Si osserva la necessità di operare ad elevate temperature (374°C) e a pressioni tali da mantenere l'acqua in fase liquida. Si riportano per completezza in Appendice (Tabella A.6) le *stream tables* relative alla simulazione della presente sezione di processo.

In ogni caso il sistema, per come è concepito, presenta una scarsa convenienza dal punto di vista energetico. L'enorme quantitativo di potenza termica richiesta dal processo comporta l'obbligo di dover bruciare l'intera frazione d'olio estratto, oltre al bioresiduo solido, per cercare l'autosufficienza energetica, che comunque non viene raggiunta in queste condizioni. Da tale analisi emerge l'attuale impossibilità di realizzare la liquefazione termica della biomassa algale su scala industriale.

4.3 Conclusioni

Da quanto riscontrato nell'analisi condotta nel presente Capitolo, emerge un fatto di fondamentale importanza: la necessità di "sacrificare" parte dell'olio estratto per conseguire la potenziale autosufficienza energetica della sezione di processo in esame. Tale aspetto, sebbene determini una riduzione dei ricavi associati alle vendite del prodotto principale, consente di risparmiare sui costi di esercizio del processo, rendendolo energeticamente sostenibile. Per riassumere l'analisi appena condotta, si riporta in Tabella 4.5 la frazione d'olio da sottoporre a combustione per le diverse alternative progettuali esaminate.

Tabella 4.5. *Frazione d'olio estratto da sottoporre a combustione per garantire l'autosufficienza energetica del processo, relativamente alle diverse soluzioni vagliate (e ad un contenuto lipidico nelle microalghe pari al 40%).*

Processo	Frazione d'olio al combustore
<i>Dry extraction</i> e combustione biomassa residua	22,2%
<i>Wet extraction</i> e combustione biomassa residua	22,2%
<i>Wet extraction</i> e digestione anaerobica biomassa residua	44,2%
<i>Hydrothermal liquefaction</i>	100%

Dalla valutazione di tali alternative progettuali, si osserva la maggior convenienza, in termini prettamente energetici, della configurazione che prevede estrazione con solvente e

combustione della biomassa residuale, sebbene anch'essa richieda parziale invio al combustore dell'olio estratto. Considerando l'attuale stato non ancora avanzato della ricerca sull'estrazione a umido, si considera il sistema con *dry extraction* come l'alternativa da sottoporre alla successiva analisi economica.

A conclusione del lavoro sviluppato fino ad ora, è opportuno precisare che il passaggio da ragionamenti puramente teorici (supportati talvolta da simulazioni al computer) ad applicazioni su un impianto industriale fa sorgere diverse problematiche, le più significative delle quali sono ora discusse.

Per quanto concerne il sistema di termostatazione del reattore, la risoluzione del bilancio di energia restituisce per la stagione estiva un valore preciso di *duty* da smaltire (nel caso considerato, 55,8 MW). Alla luce delle attuali conoscenze tecnologiche, però, non è possibile soddisfare tale richiesta attraverso soluzioni diverse da un sistema di scambiatori di calore posizionato a monte del reattore, un'opzione economicamente assai onerosa. Inoltre l'analisi che è stata sviluppata si basa su due approssimazioni importanti: l'aver considerato valori di irradianza di quattro giornate rappresentative delle stagioni e l'aver assunto come dato di riferimento quello medio giornaliero.

La simulazione della crescita algale effettuata mediante Aspen Plus[®] prescinde da queste due ipotesi, essendo basata per l'appunto su una cinetica semplificata del tipo kc_x (essendo k la costante di crescita netta, pari a $0,6 \text{ d}^{-1}$). Nell'espressione della velocità di crescita dovrebbero invece essere inclusi gli effetti dell'intensità luminosa e del suo assorbimento/*scattering*.

Il problema di eventuali interazioni/contaminazioni tra il sistema di reazione e l'ambiente circostante può essere superato mediante una copertura del reattore. Nel concreto dovranno essere accuratamente valutate sia l'azione isolante sia la tendenza allo sporco, e quindi l'attenuazione dell'energia luminosa che può essere assorbita.

L'alimentazione della CO_2 al processo è effettuata sfruttando *flue gas* provenienti da centrali termoelettriche. La simulazione condotta mediante Aspen Plus[®] fornisce il quantitativo necessario allo scopo. Il problema è identificare la soluzione migliore per alimentare la corrente gassosa al PBR. La saturazione del mezzo acquoso a monte del reattore ha mostrato infattibilità tecnica ed economica. È pertanto necessario prevedere un gorgogliamento diretto all'interno del fotobioreattore: esso può essere affetto da un'efficienza di cattura di CO_2 relativamente bassa. In alternativa si potrebbe considerare l'immissione in fase liquida di carbonati, il cui grado di assimilazione da parte delle microalghe è ancora oggetto di studio (Chi *et al.*, 2011).

Il reattore progettato per il caso in esame presenta estensione superficiale notevole, pari a 1 km^2 : la sua costruzione presenta rilevanti problemi tecnologici, come ad esempio la sua

copertura con un sistema del tipo “a serra”. La suddivisione in tanti reattori di dimensioni inferiori, potrebbe superare questi problemi, ma aumenterebbe i costi.

Resta anche da verificare sul campo in impianti pilota (e non solo teoricamente) il fatto che il comportamento reale di un reattore *closed raceway pond* sia comparabile a quello di un PFR.

Per quanto riguarda l'alimentazione dei nutrienti, la scelta di inviare al reattore acque reflue implica un pretrattamento delle stesse, volto a renderle compatibili con la presenza di alghe.

In particolare è necessario valutare fino a che punto spingere tale operazione nell'ottica di assicurare una presenza sufficiente di nutrienti azotati e fosfatici ed escludere nel contempo ciò che può nuocere alla crescita algale (ad esempio batteri). Non è inoltre scontato che le acque reflue contengano in partenza il quantitativo di nutrienti desiderato; è importante che ciò sia preventivamente accertato.

Si segnala la necessità di minimizzare per le microalghe il contributo derivante dal mantenimento, che spinge alla ricerca di sistemi atti a ridurre i periodi di assenza di luce al reattore. Tuttavia è difficile pensare ad un sistema di luce artificiale che possa essere applicato su dimensioni industriali così elevate.

Il sedimentatore del processo in esame richiede un'efficienza di precipitazione maggiore o uguale al 62%. Analisi di laboratorio suggeriscono il quantitativo di flocculanti necessario a garantire tale specifica. È comunque opportuno verificare che il passaggio di scala (da quella analitica a quella industriale) confermi le quantità previste.

Richiede infine una conferma anche il fatto che l'esano, ovvero il solvente impiegato nel *leacher*, abbia un'efficienza prossima al 100% nel provocare la rottura delle cellule algali e nella conseguente estrazione dell'olio.

Si sono segnalati questi punti critici perché essi vanno accompagnati da ulteriori approfondimenti, per aiutare ad applicare al meglio nella realtà lo studio effettuato e studi analoghi.

Capitolo 5

Analisi economica del processo produttivo

In questo Capitolo viene approfondita l'analisi economica del processo produttivo descritto nei Capitoli 3 e 4.

In particolare, considerando come dati in input i costi ricavati nei Capitoli 3 e 4, saranno valutati tre aspetti legati all'economia del processo: il capitale da investire per la realizzazione dell'impianto, il costo totale del prodotto e infine la redditività, vale a dire la convenienza economica del progetto in esame. Dal calcolo di tali indici è possibile trarre le conclusioni sull'economicità del processo così progettato ed evidenziare le eventuali migliorie future.

5.1 Considerazioni preliminari

Al fine di effettuare l'analisi economica, è necessario disporre di tutti i costi d'installazione (IC) e di esercizio (OC) relativi alle apparecchiature del processo oggetto di studio; questi sono stati opportunamente ricavati nei Capitoli 3 e 4. È ora opportuno riassumere le diverse voci, per facilitarne il confronto; si riportano pertanto in Tabella 5.1 gli IC, espressi in dollari, con a fianco il riferimento dal quale sono stati ricavati.

Tabella 5.1. Costi d'installazione delle diverse apparecchiature componenti il processo in esame, con a fianco il riferimento da cui sono stati ricavati.

UNITÀ	IC [\$]	RIFERIMENTO
Soffiante flue gas	974000	(Peters e Timmerhaus, 1980):
Scambiatore flue gas	153794	(Douglas, 1988)
Sedimentatore	2264134	(Sharma, 2010); Simulazione con Aspen Plus®
Centrifuga	1290000	Catalogo azienda Flottweg SE; Simulazione con Aspen Plus®
Reattore		
Preparazione sito	366200	(Benemann e Oswald, 1996)
Argini e rinforzi	512700	(Benemann e Oswald, 1996)
Mescolamento	732500	(Benemann e Oswald, 1996)
Impermeabilizzazione fondo (Liner)	3500000	(Lundquist et al., 2010)
Copertura	3250000	(TNAU Agritech Portal, 2013)
Termostatazione	2549000	(Douglas, 1988); Specifiche di isothermicità del reattore
Essiccatore	255000	(Li e Finney, 2010); Simulazione con Aspen Plus®
Leacher	150000	(Ulrich e Vasudevan, 2004); Simulazione con Aspen Plus®
Stripper	7589	(Douglas, 1988); Simulazione con Aspen Plus®
Combustore biomassa	1988350	(Antares Group, 2003); Simulazione con Aspen Plus®
Soffiante aria combustore biomassa	458500	(Peters e Timmerhaus, 1980); Simulazione con Aspen Plus®
Combustore olio	413000	(Eoff, 2008); Simulazione con Aspen Plus®
Soffiante aria combustore olio	284529	(Peters e Timmerhaus, 1980); Simulazione con Aspen Plus®
Scambiatore E2	19550	(Ulrich e Vasudevan, 2004); Simulazione con Aspen Plus®
Scambiatore E3	34054	(Douglas, 1988); Simulazione con Aspen Plus®
Scambiatore E4	27293	(Douglas, 1988); Simulazione con Aspen Plus®
Scambiatore E5	20205	(Douglas, 1988); Simulazione con Aspen Plus®
Scambiatore E6	8952	(Douglas, 1988); Simulazione con Aspen Plus®
Scambiatore E8	8094	(Douglas, 1988); Simulazione con Aspen Plus®

In Figura 5.1 è mostrato, mediante un grafico a torta, il peso relativo degli IC sopra esposti.

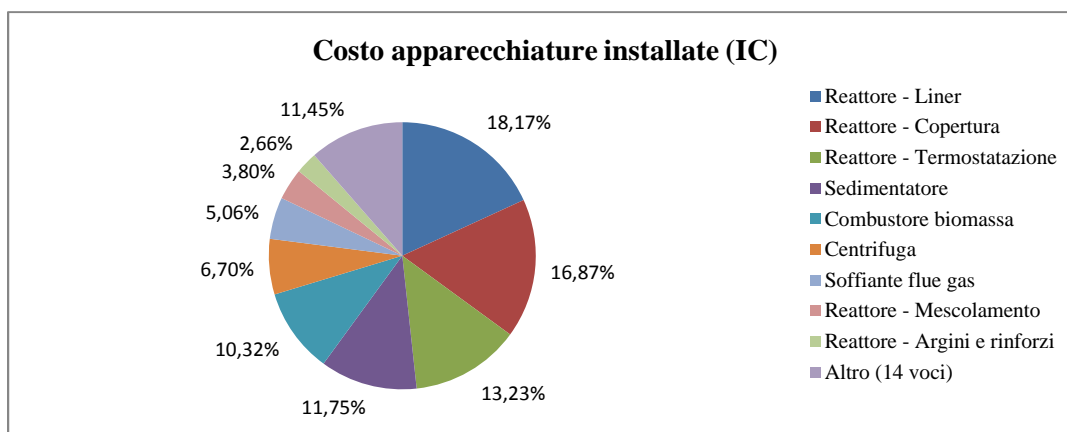


Figura 5.1. Peso relativo dei costi d'installazione delle apparecchiature (IC).

Si ricorda che i costi d'installazione dei sistemi di pompaggio sono stati trascurati nel contesto dell'analisi economica, in quanto irrilevanti rispetto alle altre voci elencate in Tabella 5.1 e riproposte in Figura 5.1.

Si riporta in Tabella 5.2 l'elenco delle diverse voci di costo d'esercizio relative al processo in esame, espresse in \$/anno.

Tabella 5.2. Costi d'esercizio relativi al processo in esame, con a fianco il riferimento da cui sono stati ricavati.

UNITÀ	OC [\$/ANNO]	RIFERIMENTO
Soffiante flue gas	192835	(Barolo, 2012); Specifiche di immissione gas in PBR
Scambiatore flue gas	190717	(Barolo, 2012); Specifiche di immissione gas in PBR
Sedimentatore	211817	Simulazione con Aspen Plus®
Centrifuga	500214	(Barolo, 2012); Catalogo azienda Flottweg SE; Simulazione con Aspen Plus®
Pompa di ricircolo al reattore	82609	(Barolo, 2012); Catalogo azienda Meccaniche Italiane s.r.l.; Simulazione con Aspen Plus®
Pompa di invio alla centrifuga	9776	(Barolo, 2012); Catalogo azienda Meccaniche Italiane s.r.l.; Simulazione con Aspen Plus®
Reattore		
Mescolamento	70000	(Benemann e Oswald, 1996)
Termostatazione	3314377	(Barolo, 2012); Specifiche di isothermicità del reattore
Essiccatore	45251	(Barolo, 2012); (Li e Finney, 2010); Simulazione con Aspen Plus®
Leacher	7332	(Bieber <i>et al.</i> , 2008); Simulazione con Aspen Plus®
Make up solvente	896	icispricing.com, 2013; Simulazione con Aspen Plus®
Stripper	6110	(Barolo, 2012); Simulazione con Aspen Plus®
Soffiante aria combustore biomassa	73000	(Barolo, 2012); Simulazione con Aspen Plus®
Soffiante aria combustore olio	32800	(Barolo, 2012); Simulazione con Aspen Plus®
Scambiatore E2	1290	(Barolo, 2012); Simulazione con Aspen Plus®
Scambiatore E3	61042	(Barolo, 2012); Simulazione con Aspen Plus®
Scambiatore E4	3769	(Barolo, 2012); Simulazione con Aspen Plus®
Scambiatore E5	1048	(Barolo, 2012); Simulazione con Aspen Plus®
Scambiatore E6	697	(Barolo, 2012); Simulazione con Aspen Plus®
Scambiatore E8	6793	(Barolo, 2012); Simulazione con Aspen Plus®

A complemento della Tabella 5.2 si rappresenta in Figura 5.2 il peso relativo degli OC appena elencati.

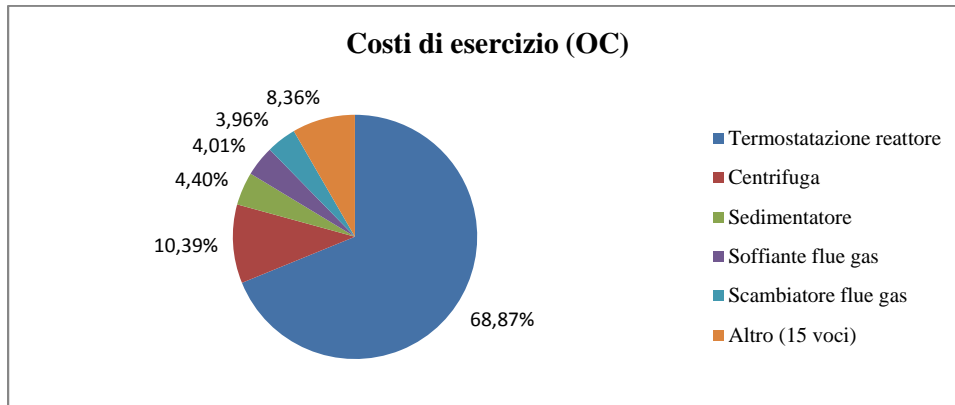


Figura 5.2. Peso relativo dei costi di esercizio del processo (OC).

Per la valutazione annua dei costi d'esercizio, si è considerato uno *stream factor* (operatività dell'impianto) di 0,93; tale valore è infatti tipico per processi continui dell'industria chimica. Inoltre, come già citato nel Capitolo 3, il costo di esercizio legato all'alimentazione di nutrienti al sistema è assunto nullo. Questo deriva dall'aver ipotizzato l'impiego di acque reflue in ingresso al processo, dotate perciò naturalmente del quantitativo di nutrienti sufficiente per la crescita microalgale (Lundquist *et al.*, 2010).

Al fine di identificare le voci di costo che, nel complesso, gravano maggiormente sul processo, si ricorre ad un artificio contabile. Mediante tale operazione è possibile comparare costi dimensionalmente incongruenti: gli IC sono infatti espressi in dollari, gli OC in dollari/anno. Il predetto artificio permette di "annualizzare" i costi d'installazione, rendendo anch'essi esprimibili in \$/anno: esso è chiamato fattore di annualizzazione del capitale investito (*capital charge factor*, CCF) ed è espresso in [anni⁻¹] (Douglas, 1988). Sulla base delle scelte economiche che saranno presentate nel paragrafo 5.3 (in particolare per quanto concerne il tasso d'interesse e la vita utile dell'impianto), è ragionevole considerare un CCF pari a 1/3 anni⁻¹ (Barolo, 2012). Di conseguenza, dividendo per 3 gli IC riportati in Tabella 5.1, si rendono gli stessi confrontabili con gli OC di Tabella 5.2. Per valutare l'importanza relativa delle voci di costo complessive del processo (IC annualizzati e OC), è utile affiancare le stesse in un grafico a torta come quello di Figura 5.3.

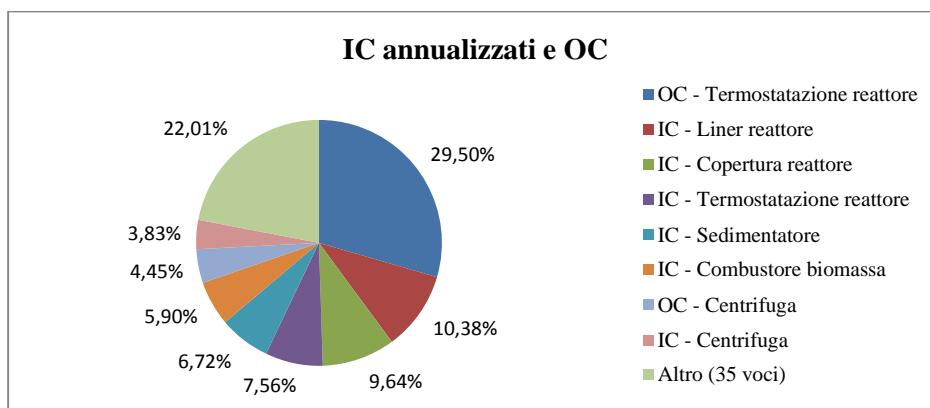


Figura 5.3. Peso relativo dei costi complessivi del processo (IC annualizzati e OC).

In particolare, in Figura 5.3 è messo in evidenza il peso rilevante di:

- costo d'installazione del sedimentatore: ciò è dovuto alla sezione elevata, necessaria per trattare la portata di sospensione algale in uscita dal reattore;
- costi associati all'installazione del *liner* impermeabilizzante sul fondo del reattore e della copertura del PBR stesso: tali oneri derivano dalla notevole estensione superficiale del *closed pond*, necessaria a raggiungere la produzione algale desiderata;
- costo d'installazione e di esercizio legati al sistema di termostatazione del reattore che, sommati, costituiscono la voce di costo che più influisce sul processo; la spesa operativa deriva dalla necessità di impiegare nel periodo estivo una quantità elevata di acqua refrigerata (disponibile ad un costo relativamente elevato). Il costo d'installazione è invece dettato dall'impossibilità tecnologica ed energetica a realizzare un sistema di termostatazione "interno" al PBR, che costringe ad installare degli scambiatori a monte del reattore;
- costo d'installazione e di esercizio del sistema di centrifugazione: è elevato per la necessità di processare alte portate di sospensione di biomassa, che richiedono l'impiego di due centrifughe in parallelo;
- costo d'installazione del combustore della biomassa: dovendo processare una portata elevata di biomassa residuale, tale apparecchiatura, di per sé relativamente costosa, contribuisce in modo rilevante al costo del processo.

Si conclude quindi che, allo stato attuale della tecnologia, non è possibile intervenire sulle voci di costo che incidono maggiormente, al fine di limitarne l'entità. Si potrebbe solamente progettare un processo di tipo diverso, il che non garantisce necessariamente una maggior economicità. La configurazione selezionata raccoglie, infatti, apparecchiature standard per questo tipo di produzione.

Definite le diverse voci di costo, è possibile effettuare l'analisi economica relativa al processo in esame. In particolare, in questa Tesi, ci si è posti l'obiettivo di rispondere alle seguenti domande:

- Quanto denaro serve per costruire un impianto?
- Quanto denaro serve per far funzionare un impianto?
- Quanto conveniente è il progetto per l'investitore?

Gli indici economici collegati a queste tre domande sono rispettivamente l'investimento totale di capitale (TCI), il costo totale del prodotto (TPC) e la redditività del processo. Si rimanda al paragrafo 5.2 per la loro definizione. L'approccio qui adottato per l'analisi economica segue il metodo di Douglas (Douglas, 1988). In tale riferimento bibliografico si ritrovano TCI e TCP, assieme a modelli semplificati per una loro rapida valutazione. La stima così effettuata presenta un livello di accuratezza idoneo al progetto in esame: essa infatti permette di ottenere previsioni dei flussi di cassa, senza ovviamente produrre dati esatti circa il futuro processo. Una stima deve infatti semplicemente soddisfare, a un costo ragionevole, i fabbisogni

informativi relativi alla decisione da prendere. È per questo motivo che i predetti modelli consentono di effettuare una valutazione con accuratezza di ordine di grandezza, o al limite di studio (tra il +30% e il -20%).

5.2 Strumenti di analisi per la valutazione economica

Per la ricostruzione dei flussi di cassa (passaggio netto di denaro all'interno dell'azienda per effetto di un investimento) durante l'esercizio del processo, è necessario stimare il TCI e il TPC, sulla base dei quali è infine possibile valutare la redditività del processo in esame.

5.2.1 Investimento totale di capitale (Total Capital Investment, TCI)

Si definisce come investimento l'impiego di una somma di denaro (capitale) per produrre beni o servizi, dai quali trarre un profitto (Barolo, 2012). Il capitale da investire globalmente per la costruzione dell'impianto non risulta solamente quello necessario all'acquisto delle apparecchiature e alla loro installazione. Infatti il TCI è dato dalla somma di tre contributi distinti:

$$TCI = FCI + WC + StC \quad (5.1)$$

dove:

FCI = capitale fisso (*fixed capital investment*), corrispondente ai costi diretti ed indiretti da sostenere per la costruzione dell'impianto [€];

WC = capitale d'esercizio (*working capital*), richiesto per poter esercire giornalmente l'impianto. Esso viene rinnovato ogni mese per mezzo della vendita del prodotto, generando cassa [€];

StC = spese di primo avviamento (*start-up costs*). Quando l'impianto viene avviato la prima volta è necessaria forza lavoro extra e talvolta si devono anche modificare le apparecchiature [€].

Si riporta in Figura 5.4 la ripartizione del capitale da investire globalmente nelle tre voci appena descritte, a loro volta suddivise in ulteriori categorie. Viene inoltre fornita un'indicazione sul peso relativo (in termini percentuali) di ogni elemento che contribuisce a determinare il TCI, in base a quanto normalmente si riscontra per gli impianti dell'industria chimica.

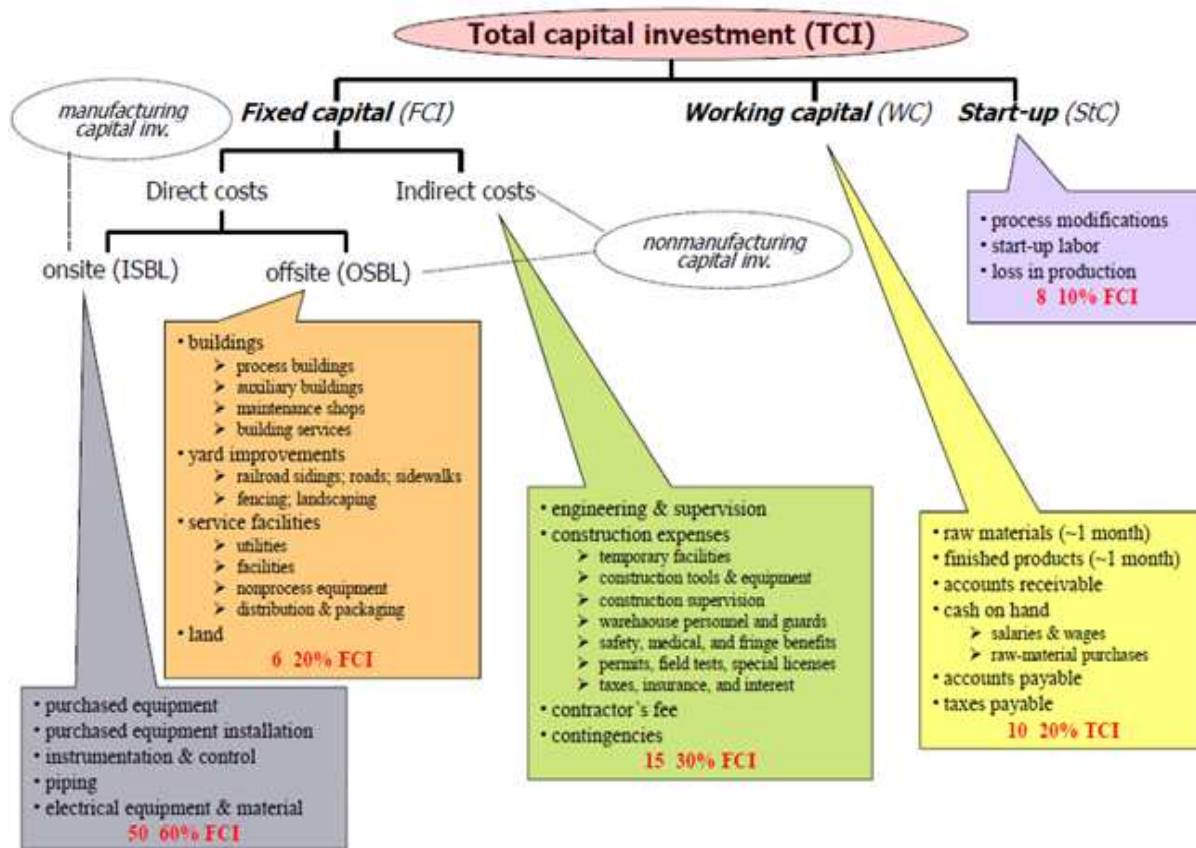


Figura 5.4. Ripartizione del TCI nelle diverse voci che lo caratterizzano, con a fianco il peso relativo delle stesse tipicamente riscontrato in impianti chimici (Bezzo, 2013).

In Figura 5.4 si può notare l'ulteriore ripartizione del FCI in costi diretti (imputabili direttamente alla costruzione dell'impianto) ed indiretti (relativi alle spese di costruzione, a quelle imprevedute...). A loro volta, i costi diretti possono essere suddivisi in due categorie, in funzione dei cosiddetti limiti di batteria dell'impianto. Si può infatti pensare alle apparecchiature di un processo come confinate all'interno dei predetti limiti di batteria, all'esterno dei quali sono invece posti tutti i servizi di fabbrica. Da ciò deriva la suddivisione dei costi diretti in interni (ISBL, *inside battery limits*), imputabili alle apparecchiature, ed esterni (OSBL, *outside battery limits*), associati alla costruzione di fabbricati, al terreno, agli impianti di servizio e al miglioramento del sito.

L'analisi di un numero elevato di impianti esistenti consente di stabilire con precisione adeguata il peso relativo delle diverse voci nel TCI complessivo. In particolare si nota, osservando la Figura 5.4, come i costi diretti interni costituiscano non solo una frazione dell'investimento complessivo, ma addirittura solo una parte (seppur importante) del capitale fisso. Di conseguenza, ciò che naturalmente si è portati a pensare possa costituire l'intero investimento di capitale (vale a dire i costi diretti ISBL) è solo una delle tante voci che contribuisce a definire il TCI stesso.

In ogni caso, poiché i costi diretti interni sono solitamente la categoria di cui si riesce più facilmente ad ottenere una stima adeguata, sono stati sviluppati modelli in grado di valutare TCI a partire dalla conoscenza esclusiva di tali costi. Douglas (Douglas, 1988) propone infatti un'equazione semplificata atta a stimare (con l'accuratezza discussa in precedenza) l'investimento totale di capitale:

$$TCI [\$] \cong 2,36(\text{costi diretti interni, ISBL}) = 1,30(FCI) \quad (5.2)$$

Tale modello semplificato, utile a valutare rapidamente TCI, si basa sulle seguenti ipotesi:

- le spese di primo avviamento sono considerate pari al 10% di FCI;
- il capitale di esercizio è valutato come il 15% di TCI;
- i costi diretti esterni (OSBL) sono assunti pari al 45% di quelli ISBL: ciò equivale ad assumere che le spese per l'approntamento dei servizi di fabbrica *offsite* si riferiscano all'espansione di un sito esistente piuttosto che all'allestimento di un impianto completamente nuovo²⁰;
- si assumono i costi indiretti pari al 25% dei costi diretti (ISBL+OSBL);
- il modello è ragionevole solo per impianti petrolchimici.

Alla luce di questo modello, si deduce come sia sufficiente saper stimare i costi delle apparecchiature installate (che complessivamente danno i costi diretti ISBL) per avere una stima del TCI.

Questo aspetto è particolarmente importante, poiché permette di calcolare il primo dei tre strumenti d'analisi precedentemente citati, senza valutare una per una tutte le voci di costo componenti lo stesso TCI. È infatti sufficiente stimarne una (i costi diretti ISBL), data dalla somma dei costi delle apparecchiature installate componenti il processo. Tale operazione è deducibile dalla Tabella 5.1, dove sono riassunti tutti i costi d'installazione delle unità del processo di produzione d'olio da microalghe.

5.2.2 Costo totale del prodotto (*Total Product Cost, TPC*)

Dopo aver spiegato come valutare quanto denaro serve per costruire un impianto, è necessario stimare il costo necessario a far funzionare l'impianto stesso. Ciò porta a definire il cosiddetto costo totale del prodotto (TPC).

Si riporta in Figura 5.5 uno schema in cui sono mostrate le diverse voci costituenti il TPC, affiancate da un'indicazione sul loro peso relativo (percentuale), dettato dall'esperienza relativa a numerosi impianti esistenti.

²⁰ Tale assunzione viene ripresa per la valutazione del processo oggetto di studio, considerato quindi nell'ottica di un'espansione di un sito industriale esistente, nel quale sono già disponibili spazi adibiti alle *utilities*. Ciò risulta sensato in quanto la realizzazione di un processo di produzione d'olio da biomassa algale è spesso effettuata integrando l'area di coltivazione con impianti preesistenti, come quelli di produzione di energia, o per il trattamento acque (Mazzitelli, 2010).

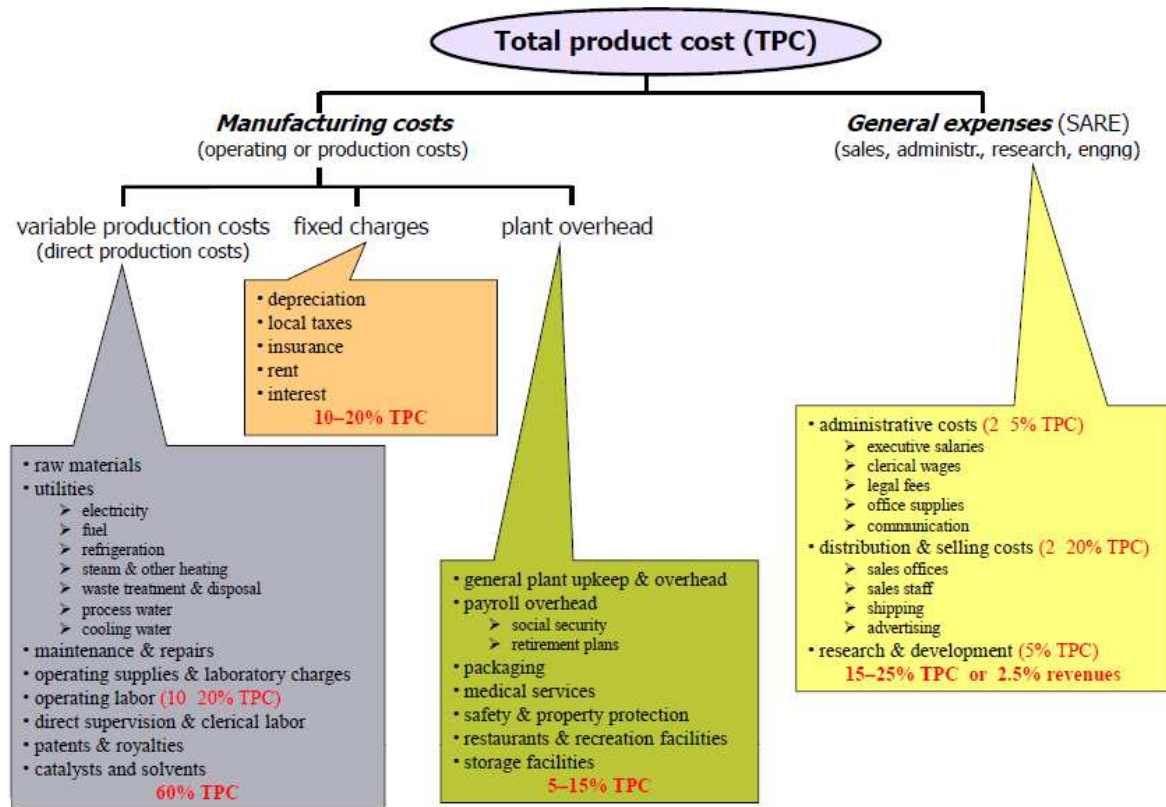


Figura 5.5. Ripartizione del TPC nelle diverse voci che lo caratterizzano, con a fianco il peso relativo delle stesse tipicamente riscontrato in impianti chimici (Bezzo, 2013).

Si vede dalla Figura 5.5 che il TPC si può suddividere in due categorie: i costi di produzione e le spese generali (SARE). Queste ultime comprendono le spese amministrative, i costi di distribuzione e vendita e le spese associate alla ricerca e sviluppo. Nel complesso possono essere valutate come il 2,5% dei ricavi delle vendite.

I costi di produzione sono inoltre costituiti da tre voci distinte:

- costi variabili di produzione (o costi diretti, o di funzionamento): definiti in questo modo poiché variano con il volume dei prodotti. Maggiore è la produzione, maggiore è la loro entità. Di conseguenza comprendono i costi delle materie prime, delle *utilities*, una parte delle spese di manutenzione, i salari degli operatori d'impianto ed altre voci definite in Figura 5.5;
- costi fissi: questi sono indipendenti dal volume dei prodotti; comprendono, infatti, l'ammortamento del capitale, le imposte locali, le assicurazioni...
- spese generali di produzione: comprendono la maggior parte delle spese di manutenzione (solo una piccola parte è inclusa nei costi variabili), gli oneri addizionali sulle retribuzioni, i servizi di vigilanza...

Definito il TPC, è necessario un modello utile ad una sua stima sufficientemente accurata per lo scopo della Tesi. Con riferimento a (Douglas, 1988), si propone l'equazione:

$$(TPC)_{wd} \cong 1,03(\text{costo materie prime} + \text{costo utilities}) + 0,186(\text{costi ISBL}) + 2,13 \times 10^5(n^\circ \text{operatori}) + 0,025(\text{ricavi}) \quad (5.3)$$

dove:

$(TPC)_{wd}$ = costo totale del prodotto, escluso l'ammortamento (*without depreciation*) [\$/anno];
 (costo materie prime + costo *utilities*) = costo annuo associato all'acquisto di materie prime e all'utilizzo dei servizi di fabbrica [\$/anno];
 (costi ISBL) = costi diretti interni [\$/anno];
 (n° operatori) = numero di operatori richiesti durante l'esercizio del processo [adim];
 (ricavi) = ricavi associati alle vendite del prodotto [\$/anno].

È evidente che i coefficienti dell'equazione 5.3 sono dimensionali, tali da generare addendi espressi in \$/anno, a partire da informazioni in unità di misura diverse.

Alla base del presente modello ci sono le seguenti ipotesi:

- le spese generali (SARE) sono assunte pari al 2,5% dei ricavi annui;
- le spese (annue) per la manutenzione sono assunte pari al 4% di FCI;
- il costo "aziendale" di un operatore turnista è di circa 100 k\$/ (turnista·anno): tale stima, effettuata da Douglas, è in eccesso, poiché normalmente il valore è di circa 50-60 k\$/ (turnista·anno);
- si considera il caso in cui non si prende a prestito capitale e non ci sono spese per affitti;
- nel calcolo di TPC è escluso l'ammortamento.

Per stimare il costo totale del prodotto (ammortamento escluso), è quindi necessario calcolare:

- il consumo di materie prime, il consumo di *utilities* e la portata di prodotto: ciò è possibile a partire dai bilanci di materia ed energia associati al processo;
- i costi di tutte le apparecchiature installate (per la valutazione dei costi diretti ISBL);
- il numero totale degli operatori necessari all'esercizio del processo.

Quest'ultimo aspetto rimane l'unico non ancora affrontato.

Il numero degli operatori richiesti (turnisti) può essere stimato da un'analisi sul *flowsheet* della "quantità di lavoro" da compiere. In un impianto industriale, funzionante con un processo continuo, il lavoro è organizzato in turni, ciascuno dei quali è coperto simultaneamente da più operatori: ogni posizione corrisponde ad 8 ore per turnista. Un operatore copre circa 5 turni settimanali per circa 48 settimane all'anno ed è quindi in grado di effettuare 240 turni annui. Giacché un impianto continuo lavora per quasi 365 giorni all'anno e ogni giorno, per ogni posizione, ci devono essere 3 turni, per ciascuna di esse vanno coperti complessivamente 1095 turni all'anno. Di conseguenza il numero di turnisti che serve a coprire ogni posizione in turno è di circa 4,6. Considerando eventuali malattie, permessi, festività ferie, aggiornamenti, lavoro extra durante gli avviamenti, l'azienda dovrà pertanto assumere 4,6-5 operatori per ogni posizione di lavoro in turno. È possibile pertanto

stimare il numero di turnisti necessari sulla base del numero di posizioni richieste per turno nell'impianto (N_{pt}).

N_{pt} può essere stimato dall'equazione (Barolo, 2012):

$$N_{pt} \cong \sqrt{6,29 + 0,23N_{stadi}} \quad (5.4)$$

dove N_{stadi} è il numero di operazioni in cui il processo si articola, e include compressori, scambiatori, miscelatori, reattori, ecc... (si escludono dal computo apparecchiature come pompe e serbatoi, che non incidono in modo rilevante sui costi diretti).

Valutato N_{stadi} , il numero N_{op} di operatori necessari si può stimare da:

$$N_{op} \cong 4,7N_{pt} \quad (5.5)$$

L'ultimo elemento da definire per la determinazione completa di TPC è l'ammortamento. Questo è in sostanza la modalità contabile con cui si registra nei libri aziendali il deprezzamento nel tempo delle apparecchiature e dei fabbricati (Barolo, 2012). Del capitale investito globalmente, solo per il capitale fisso (escluso il terreno, che normalmente non si svaluta), si computa l'ammortamento. Non può essere ammortizzato né il capitale di esercizio (perché lo si recupera a fine progetto), né quello di *startup*. Per la definizione dei piani di ammortamento, è necessario definire alcune variabili:

- capitale fisso d'investimento, terreno (*land*) escluso (FCI_L): si ricorda che il costo del terreno va detratto da FCI;
- valore di recupero (*salvage value*, S): è il valore di FCI_L valutato alla fine della vita utile dell'impianto;
- vita utile dell'impianto (n): è specificata dalla normativa fiscale e non rispecchia l'effettiva durata "fisica", ma il periodo di tempo entro cui termina l'ammortamento. Normalmente nell'industria chimica è pari a 10 anni;
- capitale totale di ammortamento (D), pari a $FCI_L - S$;
- quota annuale di ammortamento (d_k);
- valore contabile alla fine dell'anno k (BV_k): è la quota di FCI_L non ancora svalutata alla fine dell'anno k . Si ha:

$$BV_k = FCI_L - \sum_{j=1}^k d_j \quad (5.6)$$

Si definiscono infine i tre principali piani industriali attraverso cui si effettua l'ammortamento:

- ammortamento a quote costanti (SL), in cui le quote di ammortamento sono uguali lungo tutta la vita dell'impianto:

$$d_k^{SL} = \frac{FCI_L - S}{n} \quad (5.7)$$

- ammortamento a doppie quote proporzionali ai valori residui (DDB):

$$d_k^{DDB} = 2 \frac{FCI_L - \sum_{j=0}^{k-1} d_j}{n} \quad (5.8)$$

- sistema modificato di recupero accelerato dei costi (MACRS), che usa un metodo DDB, ma commuta su SL non appena il metodo a quote fisse fornisce una quota di deduzione maggiore del DDB.

5.2.3 Redditività di un processo

Stabiliti il capitale da investire ed il costo totale del prodotto, si passa a valutare la convenienza economica del processo progettato. A tal fine è necessario definire degli indici di redditività, per l'impiego dei quali si devono determinare i profili dei flussi di cassa. Per flusso di cassa (*cash flow*, CF) s'intende il passaggio netto di denaro all'interno dell'azienda per effetto di un investimento (Barolo, 2012). Si riporta in Figura 5.6 una rappresentazione schematica della generazione di un flusso di cassa in un processo industriale, a partire dalle diverse voci definite in precedenza.

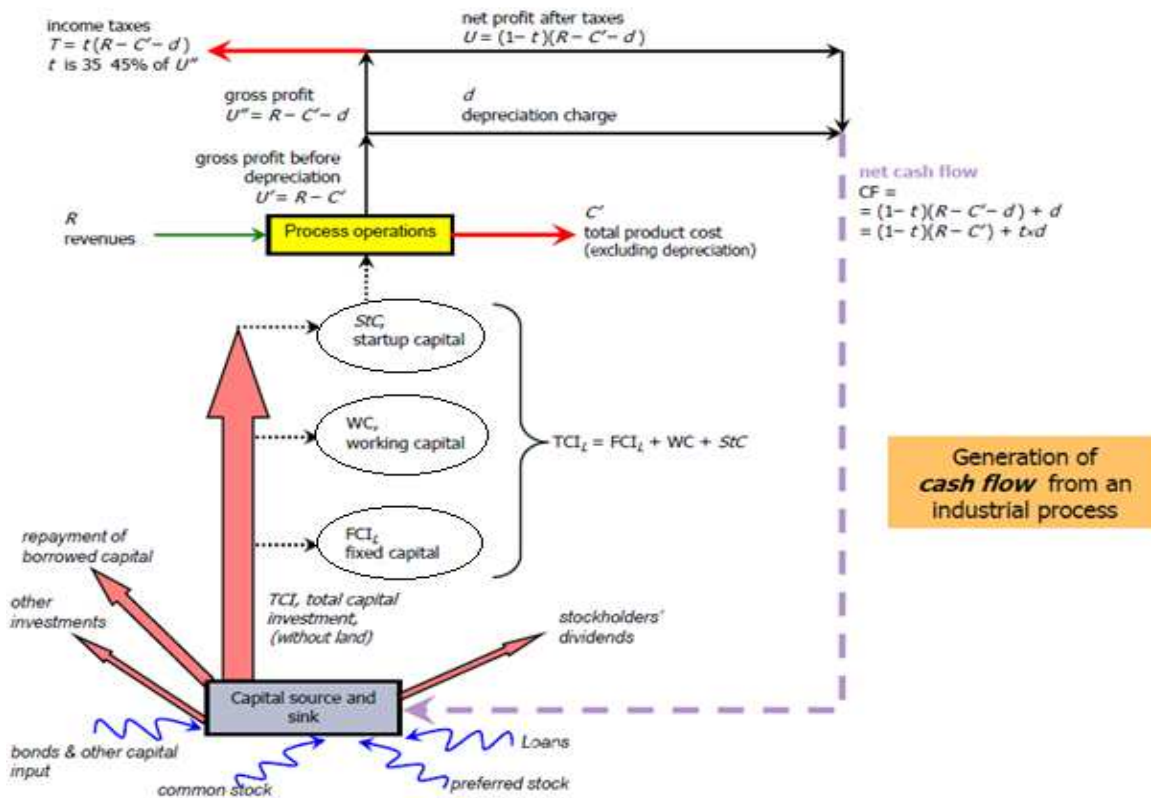


Figura 5.6. Generazione di un flusso di cassa in un processo industriale (Bezzo, 2013).

Dall'analisi di Figura 5.6 si può notare come, a partire da un investimento di capitale, si realizza un processo per il quale si otterranno annualmente ricavi (R) e si dovranno sostenere

costi di produzione (C' sono i costi di produzione escluso l'ammortamento). In Figura 5.6 sono riportati flussi di denaro e non di materia: per questo i ricavi, che rappresentano un'uscita materiale ma un'entrata economica del processo, sono per esempio rappresentati con una freccia verso il processo stesso. A partire dai predetti flussi di denaro è possibile definire l'utile (reddito) prima delle imposte (U'):

$$U' = R - C' \quad (5.9)$$

Per mezzo dell'ammortamento (d), tuttavia, il reddito imponibile (U'') si riduce rispetto a U' :

$$U'' = R - C' - d \quad (5.10)$$

definendo t come l'aliquota d'imposta, l'imposta sul reddito (T) diviene:

$$T = t(R - C' - d) \quad (5.11)$$

Di conseguenza l'utile netto (U) è pari a:

$$U = (1 - t)(R - C' - d) \quad (5.12)$$

Da ciò deriva che il flusso di cassa netto (CF) generato annualmente in un processo industriale è pari a:

$$CF = (1 - t)(R - C' - d) + d = (1 - t)(R - C') + td \quad (5.13)$$

Si noti nella (5.13) l'utilità dell'ammortamento nella riduzione dell'imponibile e di conseguenza dell'imposta sul reddito.

Anche per il flusso di cassa, così come per TCI e $(TPC)_{wd}$, Douglas propone un modello approssimato di valutazione (Douglas, 1988). Tale equazione non è comunque di nostro interesse, perché in questa Tesi è già stato sviluppato un *flowsheet* del processo: pertanto il flusso di cassa può essere calcolato in modo rigoroso, valutando tutte le singole voci che concorrono a determinarlo. La procedura non presenta difficoltà una volta noti TCI, C' (equivalente a $(TPC)_{wd}$) e R . Ovviamente è da considerare il fatto che l'investimento di capitale è effettuato durante la costruzione dell'impianto, mentre i costi di produzione e i ricavi si hanno in tutti gli anni successivi, quando l'impianto è in marcia. Per poter effettuare un confronto corretto tra voci di costo applicate in tempi diversi, è necessario riferire tutti i flussi di cassa alla stessa base temporale: tale operazione è detta sincronizzazione dei flussi di cassa ed è possibile introducendo il concetto di interesse. Se riferito all'investitore, il tasso di interesse è il rapporto tra la redditività di un investimento e l'entità dello stesso (Barolo, 2012). Grazie a tale strumento economico è possibile sincronizzare i flussi di cassa allo stesso istante di tempo (allo stesso anno). Lo "spostamento" dei CF può essere effettuato in avanti nel tempo (capitalizzazione) o all'indietro (attualizzazione). In questo modo, tutte le somme

di denaro sono riferite allo stesso anno, cioè alla stessa capacità di generare profitto; inoltre si riescono a confrontare investimenti con ricavi/spese, perché tutte le somme sono, grazie all'interesse, espresse in [\$.alla-fine-di-un-certo-anno].

Infine è utile adottare una rappresentazione dei flussi di cassa, ricorrendo solitamente al diagramma del flusso di cassa, dove sull'asse orizzontale si riporta il tempo (ogni numero corrisponde ad un anno, in particolare alla fine dell'anno stesso) e su quello verticale il valore del flusso di cassa (se positivo in entrata, se negativo in uscita). Tale diagramma può essere riportato in termini di flussi di cassa discreti (ognuno nel suo anno di competenza), oppure cumulativi (nel tempo si sommano ai flussi precedenti quelli degli anni successivi). Si riporta in Figura 5.7 un esempio di flusso di cassa cumulativo per un nuovo progetto industriale.

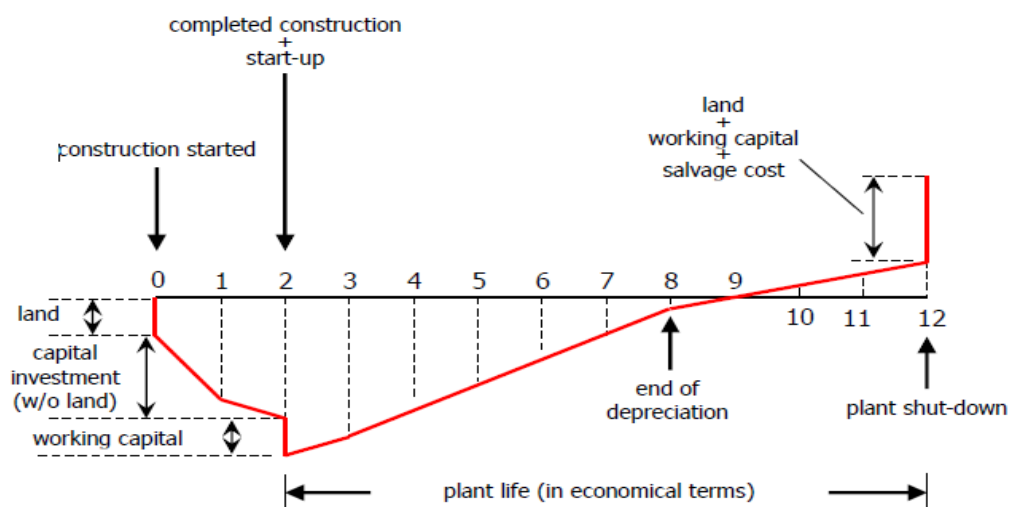


Figura 5.7. Esempio di flusso di cassa cumulativo per un nuovo progetto industriale (Bezzo, 2013).

Si può notare che nel primo periodo di costruzione dell'impianto, per cui normalmente si richiedono da 6 mesi a 3 anni (si sono qui assunti 2 anni), il flusso di cassa è fortemente negativo: infatti, gran parte dell'investimento è fatta nel primo anno e inoltre, alla fine dell'anno 2 l'impianto viene avviato ed è necessario il capitale di esercizio per iniziare la marcia (oltre che a quello di avviamento, non indicato in figura).

Dall'inizio del terzo anno il CFD (*cash flow diagram*) ha pendenza positiva: questa è inferiore nel primo anno di esercizio, poiché la produzione è inferiore al 100%.

Nei primi 6 anni in cui l'impianto è operativo si deduce inoltre che il flusso di cassa è maggiore, per effetto dell'ammortamento.

La vita del progetto è sempre fissata convenzionalmente a 10 anni. Il flusso di cassa può inoltre diventare positivo dopo un certo anno. Al termine della vita utile, vengono infine recuperati il terreno, il capitale di esercizio e il valore di recupero complessivo delle apparecchiature.

A partire dai CF si definiscono ora dei criteri di valutazione rigorosa della redditività di un progetto (*profitability*).

In particolare si possono definire tre basi di riferimento:

- tempo;
- cassa;
- tasso d'interesse.

Per ciascuna di queste si può tenere conto o meno del valore del denaro nel tempo, attraverso il concetto di interesse. È consigliabile usare criteri attualizzati, fra cui si segnalano (Barolo, 2012):

- il periodo attualizzato di recupero del capitale (*discounted payback time*), definito come il tempo richiesto dopo l'avviamento per recuperare il capitale fisso di investimento (escluso il terreno, FCI_L) e le spese di avviamento, con tutti i flussi di cassa attualizzati al “tempo zero” (che può essere per esempio l'avviamento oppure l'anno d'inizio costruzione dell'impianto);
- la posizione cumulativa attualizzata di cassa, o valore attuale netto (NPV), definita come la posizione cumulativa di cassa del progetto alla conclusione della propria vita utile, con tutti i flussi di cassa attualizzati al “tempo zero”. Se risulta $NPV > 0$, il progetto guadagnerà di più del tasso di interesse specificato dall'investitore (tasso minimo di rendimento conveniente o MARR);
- il tasso interno di rendimento (IRR), definito come il tasso d'interesse al quale devono essere attualizzati tutti i flussi di cassa affinché il valore attuale netto del progetto a fine vita utile sia nullo. In pratica, è il valore del tasso d'interesse che rende il valore dell'investimento al tempo zero pari al valore attuale dei flussi di cassa “positivi”. Affinché l'investimento sia conveniente, deve risultare $IRR > MARR$.

In conclusione, per poter effettuare l'analisi economica di un progetto industriale, è necessario stimare il capitale da investire e il costo del prodotto. Da ciò, unitamente alla stima dei ricavi delle vendite, è possibile valutare i flussi di cassa generati annualmente. Il profilo dei CF così ottenuto consente infine, mediante gli indici appena esposti, di valutare la redditività del progetto, cioè la sua convenienza economica. Un giudizio positivo sulla *profitability* del progetto consente di avviare la progettazione di dettaglio e la successiva analisi economica più approfondita. Se invece lo studio dà esito negativo, il progetto viene abbandonato, o comunque vanno identificati i “colli di bottiglia” che ne ostacolano la fattibilità economica.

5.3 Risultati

In questo paragrafo i modelli sopra ricordati sono applicati all'impianto per la produzione di olio da microalghe.

Relativamente all'investimento totale di capitale (TCI), è stata applicata l'equazione (5.2), a partire dal valore dei costi diretti ISBL. Questi, determinati sommando i costi delle apparecchiature installate (vedi Tabella 5.1), risultano pari a 19,27 M\$, generando di conseguenza un TCI di 45,47 M\$. A partire da questo valore si ricava il capitale fisso attraverso l'equazione (5.2): si ottiene FCI pari a 34,98 M\$. Assegnando al terreno un costo di 3000 \$/acro (Davis *et al.*, 2011), si ottiene un costo totale di circa 740000 \$. Di conseguenza, il valore del capitale fisso a meno del terreno (FCI_L) è pari a 34,24 M\$.

Per una stima sufficientemente accurata del costo totale del prodotto escluso l'ammortamento $(TPC)_{wd}$, si utilizza l'equazione (5.3). Noto il valore dei costi diretti ISBL è necessario valutare altre tre voci economiche:

- costo delle materie prime e delle *utilities*, ricavabile dalla semplice somma dei costi di esercizio del processo riportati in Tabella 5.2: si ottiene un valore pari a 4,81 M\$/anno;
- numero di operatori necessari: sulla base della valutazione del numero di stadi N_{stadi} del processo (pari a 25), è possibile, mediante le equazioni (5.4) e (5.5), ricavare un numero di turnisti pari a 17;
- ricavi annuali dalle vendite: sono l'incognita dello studio, poiché è nota la produzione annua di olio, ma non il prezzo unitario di vendita dell'olio stesso che garantisca il rendimento desiderato. Quest'ultimo valore, che permette di dedurre i ricavi annui, sarà pertanto determinato in maniera iterativa nella successiva analisi degli indici di redditività.

Si noti che il valore del costo totale del prodotto non è noto fino a che non si definiscono i flussi di cassa lungo la vita utile dell'impianto. A questo proposito si sono definite le seguenti condizioni di vincolo:

- si è assunta una vita utile dell'impianto pari a 10 anni (dall'inizio dell'anno 3 alla fine dell'anno 12), preceduti da due anni utili alla costruzione dell'impianto stesso (dalla fine dell'anno 0 alla fine dell'anno 2);
- alla fine dell'anno 0 si acquista il terreno;
- del totale capitale fisso (terreno escluso), il 60% (cioè 20,54 M\$) è investito nel primo anno, il restante 40% (13,70 M\$) nel secondo;
- alla fine dell'anno 2, per poter iniziare la marcia, si investe il capitale di esercizio, oltre a quello di avviamento; il primo è stato assunto pari al 15% di TCI, cioè 6,82 M\$, il secondo pari al 10% di FCI, vale a dire 3,50 M\$;
- ottimisticamente, si assume piena capacità produttiva già dal primo anno di esercizio: pertanto i ricavi dalle vendite assumono lo stesso valore ogni anno di vita utile;
- si assume che già dal primo anno di esercizio i costi di produzione (escluso l'ammortamento) siano quelli di pieno regime produttivo;

- si considera un'aliquota d'imposta sul reddito pari al 45%, valore ragionevole poiché variabile normalmente tra il 35% e il 48% (Barolo, 2012);
- si assume un MARR del 10%: tale valore è ottimistico, in quanto l'investimento da effettuare presenta un rischio elevato, riferendosi ad una tecnologia emergente; per un'analisi successiva più approfondita è da considerare un tasso superiore (25-40%);
- l'ammortamento è previsto nei primi 7 anni di vita utile, col metodo delle doppie quote proporzionali ai valori residui (DDB);
- il valore di recupero dell'impianto è assunto pari al 10% di FCI_L (3,42 M\$);
- l'attualizzazione dei flussi di cassa è effettuata prendendo come "anno zero" l'anno di inizio costruzione dell'impianto: per la sincronizzazione all'indietro dei CF, si ricorre alla seguente relazione tempo-denaro:

$$P = \frac{F_n}{(1+i)^n} \quad (5.14)$$

dove:

P = flusso di cassa attualizzato all'"anno zero" (somma presente);

F_n = flusso di cassa alla fine dell'anno n (rispetto all'"anno zero"), detto somma futura;

i = tasso d'interesse composto (coincidente in questo caso con il MARR).

Si riporta in Tabella 5.3 l'elenco delle voci economiche finora citate, affiancate dal loro valore.

Tabella 5.3. Elenco delle voci economiche relative al processo in esame, affiancate dal rispettivo valore.

Voce	Valore
TCI	45,47 M\$
costi diretti ISBL	19,27 M\$
costo terreno	0,74 M\$
FCI	34,98 M\$
FCI _L	34,24 M\$
WC	6,82 M\$
StC	3,50 M\$
n° operatori	17
costo materie prime e utilities	4,81 M\$/anno
valore di recupero	3,42 M\$
FCI _L anno 1	20,54 M\$
FCI _L anno 2	13,70 M\$
MARR	10%
aliquota d'imposta	45%

A questo punto è bene precisare che, nella costruzione dei flussi di cassa, non verranno considerati gli eventuali ricavi provenienti dal trattamento delle acque reflue per conto delle aziende interessate al servizio; si ritiene comunque che tale mancanza non condizioni sensibilmente il risultato finale dell'analisi economica.

Sulla base dei dati di Tabella 5.3 è possibile determinare i flussi di cassa annuali, attualizzarli e ricavare il profilo cumulativo.

Il procedimento richiede una definizione dei ricavi dalle vendite, da cui è determinabile anche il costo totale del prodotto (escluso l'ammortamento). Assumendo per esempio un valore dei ricavi pari a 24 M\$/anno (e di conseguenza $(TPC)_{wd}=12,76$ M\$/anno), si perviene al diagramma cumulativo dei flussi di cassa attualizzati riportato in Figura 5.8.

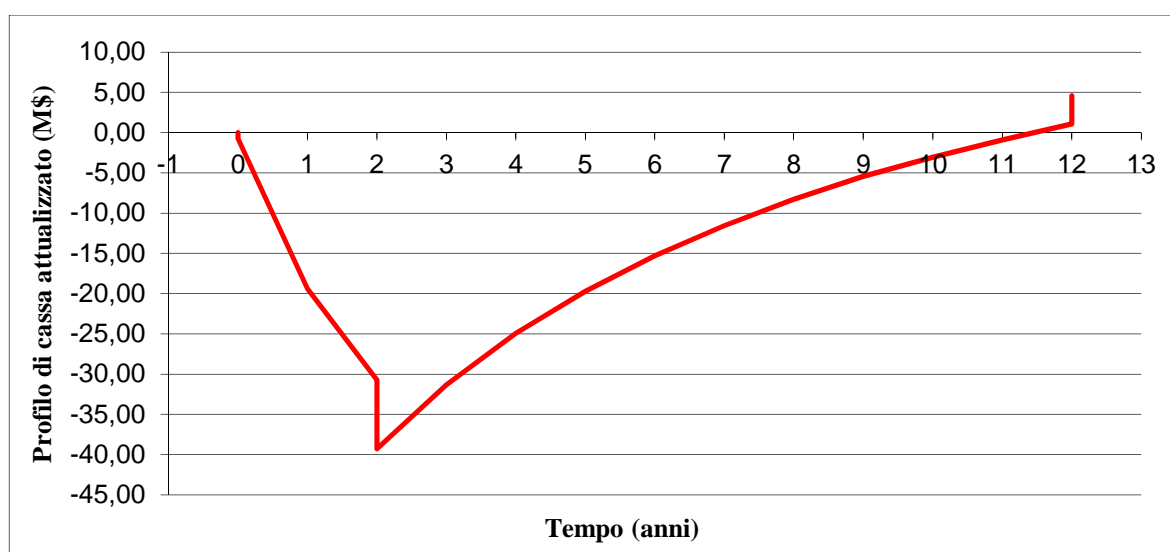


Figura 5.8. Profilo cumulativo di cassa attualizzato in funzione del tempo: caso in cui $R = 24$ M\$/anno e $(TPC)_{wd} = 12,76$ M\$/anno.

Si riporta in Appendice (Tabella A.7) il risultato numerico della ricostruzione dei flussi di cassa corrispondente alla Figura 5.8; esso è stato ottenuto mediante un programma Excel[®] preparato ad hoc.

Analizzando lo scenario di Figura 5.8 mediante i tre indici di redditività si conclude che:

- il periodo attualizzato di recupero del capitale è ricavabile graficamente come il tempo (dopo l'avviamento) in corrispondenza del quale il profilo di cassa attualizzato è pari a -7,56 M\$ (corrispondenti al capitale di esercizio e al costo del terreno, unici investimenti non recuperabili). Si ottiene un *payback time* di 6,2 anni, arrotondabili per eccesso a 7.
- il valore attuale netto (NPV) è pari a 4,57 M\$, decisamente positivo: di conseguenza il progetto così concepito guadagnerà più del MARR prestabilito;
- il tasso interno di rendimento (IRR) risulta superiore al MARR, nello specifico pari al 12,40%.

Si è pertanto progettato, stabilendo in maniera arbitraria un ricavo annuo di 24 M\$/anno, un processo economicamente vantaggioso. Poiché la produzione di olio è nota (dai risultati del Capitolo 4) ed è pari a 508 kg/h (circa 4140 t/anno), questo risultato richiede un prezzo unitario di vendita dell'olio pari a 20,89 \$/gal.

A questo punto è possibile determinare la condizione corrispondente al minimo prezzo unitario al quale l'olio prodotto nel processo in esame può essere venduto per ricavare il profitto dettato dal MARR. Ciò si realizza nel caso limite in cui i ricavi dalle vendite determinano un NPV nullo e un IRR pari al MARR (10%). Tale procedura è iterativa in quanto i ricavi vanno ad influire sul costo del prodotto (escluso l'ammortamento), come suggerisce l'equazione (5.3). In definitiva si perviene ad un ricavo annuo dalle vendite d'olio pari a 22,32 M\$/anno (associati ad un $(TPC)_{wd}$ di 12,72 M\$/anno), a cui corrisponde un prezzo unitario di vendita dell'olio stesso di 19,43 \$/gal. Questo risulta pertanto il prezzo minimo di vendita dell'olio prodotto in un processo come quello proposto, al fine di ottenere un profitto dettato del MARR selezionato (10%). Si riporta in Figura 5.9 il diagramma cumulativo dei flussi di cassa attualizzati relativi al caso appena esposto.

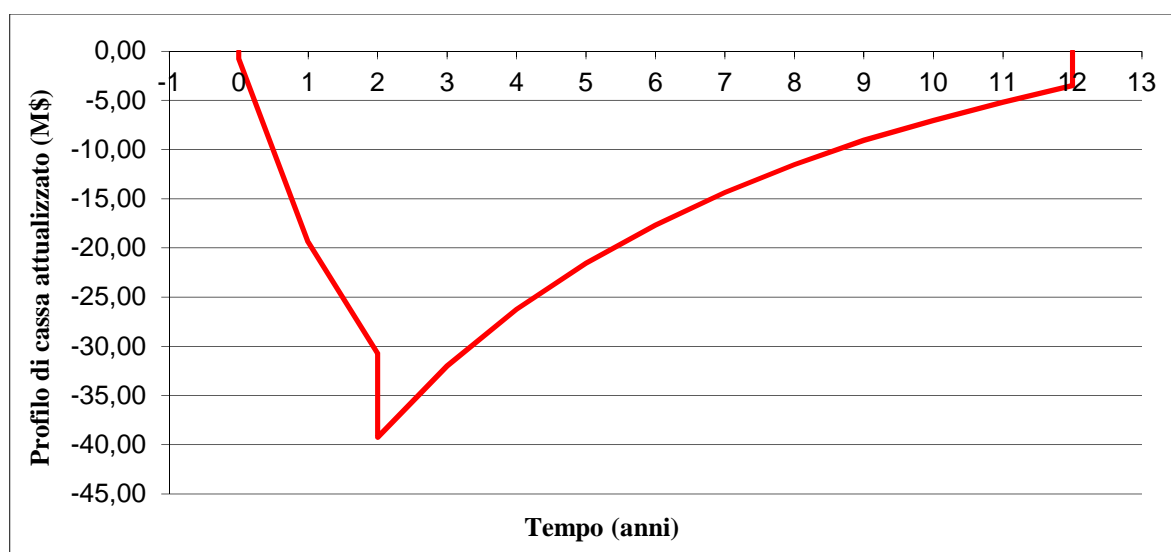


Figura 5.9. Profilo cumulativo di cassa attualizzato in funzione del tempo: caso in cui $R = 22,32$ M\$/anno e $(TPC)_{wd} = 12,72$ M\$/anno. Questa condizione corrisponde al minimo prezzo di vendita dell'olio per ricavare il profitto desiderato.

In tale condizione si calcola un *payback time* di 7,5 anni, arrotondabili per eccesso a 8. Si riportano in Appendice (Tabella A.8) i valori numerici della ricostruzione dei flussi di cassa corrispondenti alla Figura 5.9.

5.4 Analisi e confronto dei risultati

Sulla base del risultato di cui al paragrafo 5.3, il prezzo unitario di vendita minimo dell'olio prodotto col processo in esame, per ottenere un tasso di rendimento pari al MARR (10%),

risulta pari a 19,43 \$/gal. Se tale prodotto viene trasformato in biodiesel, il prezzo unitario di vendita del biocombustibile così ottenuto si può considerare superiore del 15% a quello dell'olio stesso (Davis *et al.*, 2011). Tale ipotesi permette di evitare di affrontare la progettazione del processo di trasformazione in biodiesel.

Con questo calcolo *short-cut* si ottiene un prezzo di vendita del biodiesel di 22,34 \$/gal.

Prima di evidenziare il *gap* tra il risultato appena citato e quello relativo al combustibile tradizionale, è necessario comunque far presente come il prezzo di vendita del diesel vari nel tempo e nello spazio. Negli USA, ad esempio, è attualmente pari a circa 4 \$/gal (U.S. Energy Information Administration, 2013), un valore notevolmente inferiore a quello di altre nazioni, fra cui l'Italia, dove il diesel è venduto mediamente a 8,32 \$/gal (Direzione Generale Energia e Risorse Minerarie, 2013): in ogni caso si tratta di un valore sensibilmente più basso rispetto a quello ottenuto per il biodiesel. Pertanto, allo stato attuale della tecnologia, non è competitiva la produzione di biodiesel da microalghe: si rimanda al paragrafo 5.5 per una discussione più approfondita.

Il nostro risultato è stato messo a confronto con la letteratura; si è stabilito così che l'analisi economica di Davis (Davis *et al.*, 2011) è lo studio ottimale di riferimento. Tale lavoro è stato supportato dal Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti d'America e messo a punto nel NREL (National Renewable Energy Laboratory). Lo studio di Davis esegue un'analisi tecnico-economica di un processo su larga scala per la produzione autotrofa di olio da microalghe, inclusa la sezione di produzione di biodiesel.

Lo schema a blocchi del processo è riportato in Figura 5.10.

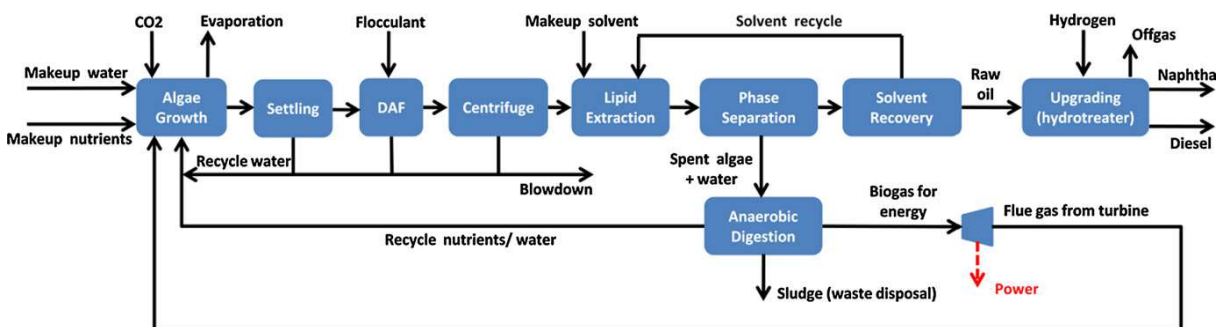


Figura 5.10. Rappresentazione schematica del processo di produzione di biodiesel da microalghe proposto da Davis (Davis *et al.*, 2011).

È bene precisare che l'analisi di Davis considera due possibili configurazioni per quanto concerne il reattore: un sistema aperto (*open pond*) e un fotobioreattore chiuso (da lui definito PBR). Quest'ultimo è costituito da una serie di tubi di plastica, paralleli tra loro, del diametro di 10 cm e della lunghezza di 80 m (Davis *et al.*, 2011).

Sia l'*open pond* che il PBR presentano alcuni aspetti che li differenziano dal *closed pond* preso in esame in questa Tesi. In particolare, il nostro assetto è in grado di eliminare qualsiasi contatto con l'atmosfera (come il PBR), realizzando comunque un sistema relativamente semplice (in analogia agli *open pond*) di dimensioni rilevanti. Per entrambi i casi considerati

da Davis, è previsto il medesimo schema di processo di Figura 5.10, nel quale sono evidenti alcune differenze a livello impiantistico con il nostro processo.

Il sistema di Davis prevede un *bubbling* di CO₂ direttamente nel reattore; tale nutriente proviene dai gas di combustione della centrale termoelettrica del sito, opportunamente purificati da altre specie gassose mediante un sistema ad assorbimento con etanolammine. Assieme alla CO₂ è alimentata nel reattore una corrente costituita da una sospensione algale (a 0,5 g/l per l'*open pond*, a 4 g/l per il PBR), contenente i nutrienti necessari per la crescita algale (DAP e ammoniaca). Nel caso di Davis non si impiegano *wastewater*.

Per la termostatazione del sistema di reazione, sono sfruttati due accorgimenti differenti a seconda dell'assetto considerato: l'autoevaporazione di parte del mezzo di reazione nell'*open pond*, e uno scambio termico con acqua, che lambisce esternamente i tubi, per il PBR. Quest'ultima operazione è ottenuta mediante l'erogazione dell'acqua attraverso un sistema di spruzzatori (*sprinkler*).

Il sistema di reazione aperto non è inoltre dotato di impermeabilizzazione del fondo, considerando lo strato di argilla naturale sufficiente a tale scopo.

A valle del reattore è prevista la fase di concentrazione della sospensione algale. Si propongono tre stadi in serie: il primo di sedimentazione (concentra per autoflocculazione le microalghe all'1%), il secondo di flocculazione (con chitosan) e flottazione con aria (DAF, a valle del quale si ottiene concentrazione al 10%) e il terzo di centrifugazione (concentrazione finale al 20%).

Il recupero dell'olio dalla biomassa è eseguito attraverso una prima azione meccanica (omogeneizzatori ad alta pressione), a cui segue una classica estrazione con solvente (nel caso specifico butanolo). L'efficienza complessiva assunta per il sistema di estrazione è del 90%.

La separazione della fase apolare (olio/solvente) dalla biomassa esausta umida è effettuata mediante centrifuga (*disk stack centrifuge*). In questa fase l'efficienza di recupero dell'olio è del 95%, poiché una frazione dello stesso è trattenuta nella fase solida umida, che viene inviata al sistema di recupero energetico, costituito da un digestore anaerobico.

La separazione del solvente dall'olio, che rende possibile il suo riciclo, è effettuata attraverso una colonna di *stripping*. Da tale unità si ottiene il prodotto principale alla purezza desiderata (99,5%), che può essere inviato alla produzione di biodiesel.

Oltre alle differenze nello schema, si aggiungono le diverse condizioni e vincoli di processo assunti per le due configurazioni. In particolare il sistema di Davis prevede come vincolo una produzione netta d'olio di 10 Mgal/anno, attraverso una crescita di una specie algale generica, in grado di accumulare il 25% di lipidi e di garantire una produttività areale di 25 g/m²d (per il PBR tale vincolo è espresso in termini volumetrici, generando un valore di 1,25 kg/m³d). Per rispettare il vincolo di produttività è necessario dotare il sistema di un reattore avente estensione di circa 19,5 km²: nel caso dell'*open pond* la profondità del sistema di reazione considerata è pari a 20 cm. Il processo progettato in questa Tesi prevede, invece, la crescita

della specie algale *Scenedesmus obliquus*, in un sistema di reazione di estensione pari a 1 km² e profondo 15 cm. La percentuale d'olio rispetto alla biomassa totale è del 40% e la produttività areale considerata è di 39,2 g/m²d.

Per quanto concerne lo *stream factor*, nei due progetti sono considerati valori pressoché identici: 0,93 nel caso presentato in questa Tesi, 0,9 nel lavoro di Davis²¹.

Si riassumono in Tabella 5.4 i principali punti di confronto fra i due progetti, sia per quanto concerne la scelta delle unità di processo, sia relativamente alle condizioni e vincoli processuali.

Tabella 5.4 Confronto schematico tra i due progetti in esame: quello messo a punto in questa Tesi (“Progetto Tesi”) e quello realizzato da Davis (“Progetto Davis”). Il tema del presente confronto sono le unità, le condizioni e i vincoli di processo.

	Progetto Tesi	Progetto Davis
Unità/operazione unitaria		
Invio CO ₂ al reattore	<i>Bubbling</i> (CO ₂ al 10%)	<i>Bubbling</i> (CO ₂ pura)
Reattore	<i>Closed pond</i>	<i>Open pond</i> / PBR
<i>Liner</i>	Sì	No
Copertura <i>pond</i>	Sì	No
Termostatazione reattore	Scambiatori a monte	<i>Open pond</i> : autoevaporazione PBR: <i>sprinkler</i> (scambio termico esterno ai tubi)
Concentrazione	Sedimentazione e centrifugazione	Sedimentazione, flocculazione e centrifugazione
Estrazione olio	<i>Leacher</i> (solvente: esano)	Sistema meccanico e solvente (butanolo)
Recupero solvente	<i>Stripping</i>	<i>Stripping</i>
Recupero biomassa esausta	Combustione	Digestione anaerobica
Combustione olio per autosufficienza termica	Sì	No
Condizioni/vincoli di processo		
Produzione olio (Mgal/anno)	1,15	10
Percentuale olio in alghe (%)	40	25
Produttività areale (g/m ² d)	39,2	25
Estensione superficiale reattore (ettari)	100	1950
Profondità <i>pond</i> (cm)	15	20
Additivazione nutrienti al processo	Non necessaria (<i>wastewater</i>)	Necessaria
<i>Stream factor</i>	0,93	0,9

L'analisi economica proposta da Davis è basata sulle seguenti ipotesi:

- il MARR è stato assunto pari al 10%;

²¹ Quest'ultimo valore, secondo quanto afferma Davis, può essere ottenuto in diverse aree del sudovest statunitense.

- la vita utile dell'impianto, che costituisce un semplice dato di riferimento per effettuare lo studio, è stata selezionata pari a 20 anni;
- è stata scelta un'aliquota d'imposta del 35%;
- il piano d'ammortamento considerato è il MACRS (vedi paragrafo 5.2.2), applicato nei primi 7 anni di vita utile
- il capitale d'esercizio è assunto pari al 5% di FCI.

Si riporta in Tabella 5.5 un confronto sintetico tra le assunzioni economiche dei due lavori in questione²².

Tabella 5.5. Confronto sintetico delle principali assunzioni dei due progetti relativamente all'analisi economica.

Voce	Progetto Tesi	Progetto Davis
MARR	10%	10%
Vita utile	10 anni	20 anni
Aliquota d'imposta	45%	35%
Piano ammortamento	DDB per 7 anni	MACRS per 7 anni
WC	15% TCI	5% FCI

Sulla base delle sue assunzioni, Davis giunge alla conclusione che il prezzo unitario minimo (corrispondente pertanto alla condizione $IRR=MARR$) di vendita del biodiesel, al fine di ottenere il ritorno economico desiderato, è pari a 10,73 \$/gal per l'*open pond* e 22,38 \$/gal per il PBR²³. Il primo dei due valori è circa la metà di quello ottenuto da noi, mentre il secondo lo equivale.

Si deve però precisare che i risultati ottenuti da Davis non sono direttamente rapportabili a quelli della Tesi, perché si riferiscono a configurazioni parzialmente differenti (basti pensare al solo sistema di reazione, in un caso costituito da un *closed pond*, nell'altro sia da un *open pond*, sia da un PBR). Altre differenze, che incidono maggiormente sui flussi di cassa, sia in termini di configurazione e condizioni di processo che di assunzioni economiche, sono:

- dotazione del reattore (nel caso si consideri un *pond*) di un sistema artificiale di impermeabilizzazione del fondo (*liner*);
- modalità di termostatazione del reattore;
- eventuale copertura del fotobioreattore;
- vita utile di riferimento;
- aliquota d'imposta;
- produttività e contenuto d'olio nella biomassa;

²² Non è possibile affiancare a tale tabella un confronto sulle principali voci di costo dei due progetti, in quanto Davis non definisce le stesse con sufficiente precisione.

²³ I prezzi riportati nell'articolo risultano rispettivamente 9,84 e 20,53 \$/gal. Questi sono però espressi in termini di dollari del 2007, per rendere più immediato il confronto con un'analisi precedente, messa a punto nello stesso NREL proprio nel 2007. Per poterli invece rapportare al prezzo ottenuto dal progetto messo a punto in questa Tesi, è necessario tener conto di una loro maggiorazione per effetto dell'inflazione.

- produzione netta d'olio.

Per quanto concerne l'utilizzo del *liner*, Davis propone, nel caso dell'*open pond*, di non includerlo nell'assetto definitivo. Tale scelta è motivata rifacendosi a studi precedenti (Benemann e Oswald, 1996), in cui si ritiene il costo del *liner* estremamente gravoso sul totale investimento di capitale. Considerando pertanto di disporre di un terreno in cui lo strato naturale d'argilla sia sufficiente per l'impermeabilizzazione, è possibile, secondo Davis, non usufruire del *liner*. In realtà, la necessità dello strato artificiale impermeabile è dettata non soltanto dalla natura del terreno, ma anche dalla regolamentazione locale. Non è infatti sufficiente che il contenuto d'argilla sia elevato per eliminare l'utilizzo del *liner*: tale aspetto deve essere anche reso lecito dalla legislazione vigente nel territorio in esame. Poiché il rispetto di entrambe le condizioni risulta ragionevolmente improbabile (difficile trovare un territorio che presenti un contenuto rilevante d'argilla e in cui al tempo stesso sia consentita l'assenza di *liner*), si ritiene ragionevole mantenere l'onere associato all'installazione del telo in HDPE.

A proposito della termostatazione del reattore, il sistema da noi progettato richiede una rete di scambiatori a monte dello stesso, in cui scorre una portata di acqua di servizio onerosa, soprattutto nel periodo estivo. Nello studio di Davis si considera, invece, lo sfruttamento dell'autoevaporazione per l'*open pond* e lo scorrimento d'acqua esternamente ai tubi per il PBR. Entrambe queste scelte risultano meno onerose di quella adottata nel *closed pond* (considerando complessivamente i costi derivanti dall'investimento e dall'esercizio).

Per quanto riguarda la possibilità di dotare il *pond* di un sistema di copertura, si può affermare come tale accorgimento aggiunga ai vantaggi dell'*open pond* l'eliminazione di possibili contaminazioni del mezzo reattivo tipica del PBR, ma al tempo stesso aumenti notevolmente i costi. In sostanza, la nostra proposta si riferisce ad un reattore, avente un assetto comparabile all'*open pond*, ma dotata di un accorgimento che porta i costi d'installazione ad avvicinarsi a quelli del PBR.

Per quanto concerne la vita utile dell'impianto, una sua differenziazione non corrisponde ad una diversa vita effettiva dell'impianto, ma semplicemente ad una diversa base su cui generare i flussi di cassa. Tale aspetto incide ovviamente sui risultati ottenuti (in termini di redditività), poiché porta ad ottenere il rendimento desiderato (MARR) in un arco di tempo più o meno esteso. In ogni caso si ritiene che, per processi come quello in esame, è buona norma assegnare una vita utile standard di 10 anni (Barolo, 2012).

Relativamente all'aliquota d'imposta, Davis assume un valore pari al 35%, inferiore di 10 punti percentuali a quello da noi selezionato. Rifacendosi ai criteri di Douglas con cui condurre un'analisi economica (Douglas, 1988), risulta più veritiero considerare una tassazione del 45%. Nel modello semplificato per valutare i flussi di cassa, Douglas considera infatti un'aliquota pari al 48%, affermando inoltre che 35% è il valore minimo possibile da considerare per un qualsiasi conto economico.

Per quanto riguarda la produttività e il contenuto d'olio nella biomassa, i due casi messi a confronto usano numeri diversi. Nel nostro progetto la condizione di produttività è calcolata sulla base dei dati d'intensità luminosa incidenti sull'area di Padova, assumendo efficienza fotosintetica del 7% e considerando come specie algale *Scenedesmus obliquus*. Il contenuto d'olio è invece stato assunto ottimisticamente pari al 40%. I corrispondenti valori assunti da Davis sono invece riferiti ad un'alga generica, che presenta delle prestazioni più in linea con quanto si riscontra mediamente.

Infine, a proposito della produzione netta d'olio, per noi si fa riferimento a 1,15 Mgal/anno, mentre Davis assume un valore di 10 Mgal/anno. Tale aspetto va ad incidere sui costi delle apparecchiature di processo, le cui dimensioni risultano ben diverse. In particolare le unità relative all'assetto di Davis, dovendo esercire portate superiori, richiedono un costo di installazione superiore. Inoltre, i flussi di cassa annuali prevedono alla voce ricavi un valore assoluto superiore nel caso del processo di Davis. Comunque, questa differenza non incide come le altre voci discusse in precedenza sulla determinazione del prezzo unitario di vendita del biodiesel, in quanto il caso che presenta maggiori ricavi netti è accompagnato da maggiori costi e pertanto le entrate e le uscite aggiuntive si compensano. È bene ricordare comunque che il dato di produzione di olio nel caso progettato in questa Tesi considera la portata dell'olio stesso al netto di una sua parziale combustione, volta a garantire autosufficienza energetica al processo, cosa che non accade nella configurazione di Davis.

Fra tutti gli elementi appena citati, si può affermare che il contenuto di lipidi e la produttività areale risultano quelli le cui variazioni influiscono maggiormente sul diverso prezzo di vendita dell'olio (e quindi del biodiesel).

Si riporta a tal proposito in Figura 5.11 l'analisi di sensitività del costo di produzione, secondo l'analisi economica di Davis, al variare di alcuni parametri di progetto (si riporta, a titolo d'esempio, solo il caso relativo all'*open pond*).

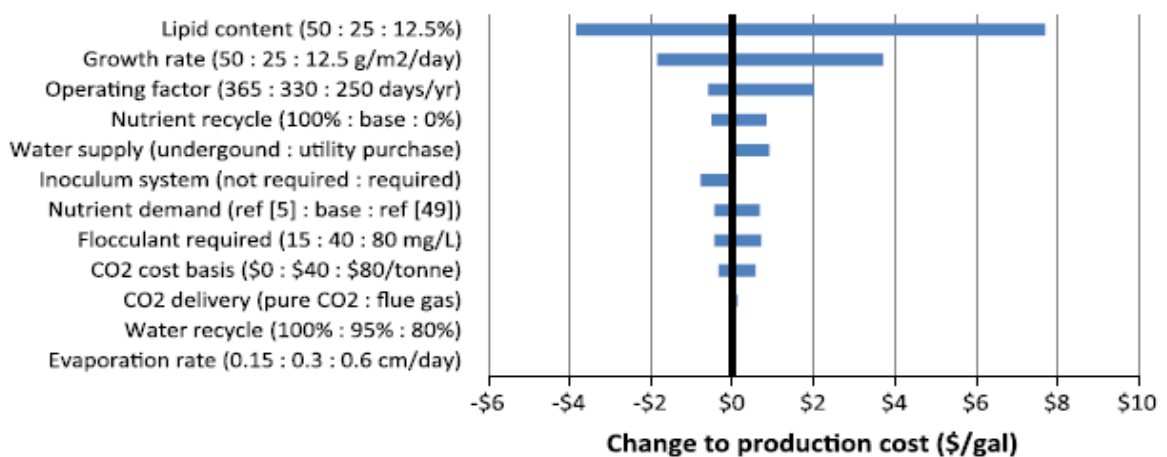


Figura 5.11. Analisi di sensitività del costo di produzione, secondo l'analisi economica di Davis, al variare di alcuni parametri di progetto. Si riporta il caso particolare del sistema dotato di *open pond* (Davis et al., 2011).

Si può notare come una variazione del contenuto d'olio e, secondariamente, della produttività areale, contribuiscano più di ogni altro parametro al prezzo di vendita dell'olio.

Un'altra prova della notevole sensibilità del prezzo del biodiesel alle voci descritte in precedenza è la seguente: considerando ipoteticamente, nel nostro caso, un'aliquota del 35% e l'eventuale assenza di *liner*, il prezzo minimo di vendita del biocombustibile scenderebbe a 19,15 \$/gal. Entrambe le condizioni sono comunque difficilmente riscontrabili nella pratica; la prima prevede, infatti, di assumere per l'aliquota il valore minimo ammissibile, mentre la seconda comporta la contemporanea presenza di una regolamentazione ad hoc e di un contenuto naturale d'argilla che consentano di eliminare l'impermeabilizzazione artificiale.

Proprio la comprovata esigenza di dotare il reattore del *liner* ha spinto Davis, nel 2012, ad aggiornare l'analisi economica messa a punto nel 2011. Il nuovo studio, presentato attraverso un *report* (Davis *et al.*, 2012), mira a rivedere alcune delle conclusioni del lavoro del 2011, evidentemente poco consone al processo produttivo reale. In aggiunta, Davis ha messo a punto un'armonizzazione tra l'analisi tecno-economica e uno studio LCA (*Life Cycle Assessment*) intrapreso nel 2011 (Frank *et al.*, 2011). In questo modo ogni scelta del modello definitivo deriva da un opportuno compromesso tra le esigenze economiche e quelle ambientali, rifacendosi al concetto tanto attuale di sostenibilità.

Il risultato del modello aggiornato non può essere direttamente confrontato con quello ottenuto dall'analisi di redditività dell'impianto svolto in questa Tesi. In ogni caso è interessante notare come la modifica più significativa all'assetto concepito nel 2011 sia l'inclusione del *liner* nell'*open pond*. Tale reattore è inoltre l'unico analizzato nel *report* del 2012 (non si fa riferimento al PBR), in quanto risulta il sistema maggiormente testato su larga scala e per il quale si dispone pertanto di un maggior quantitativo di dati sperimentali. In definitiva, per il processo dotato di *open pond*, si riscontra un aumento sostanziale del prezzo unitario di vendita del biodiesel, che passa da 10,73 \$/gal a 13,24 \$/gal.

Si riassumono infine in Tabella 5.6. i diversi prezzi di vendita del biodiesel esposti in questo paragrafo.

Tabella 5.6. Prezzi unitari di vendita del biodiesel esposti in questo paragrafo.

Riferimento	Reattore	Prezzo unitario biodiesel in \$/gal (tra parentesi in €/l)
La presente Tesi	<i>Closed pond</i> con <i>liner</i>	22,34 (4,44)
(Davis <i>et al.</i> , 2011)	PBR	22,38 (4,45)
(Davis <i>et al.</i> , 2011)	<i>Open pond</i> senza <i>liner</i>	10,73 (2,13)
(Davis <i>et al.</i> , 2012)	<i>Open pond</i> con <i>liner</i>	13,24 (2,63)

5.5 Considerazioni finali

Alla luce dei risultati ottenuti dai diversi progetti presi in considerazione si conclude che, allo stato attuale della tecnologia, la produzione di biodiesel a partire da microalghe non è competitiva rispetto alla commercializzazione del combustibile tradizionale (diesel). Il *gap* tra il prezzo di vendita del biocombustibile e del diesel, pur differenziandosi nei vari casi esaminati, è in ogni caso elevato. L'assetto caratterizzato dal minor *gap* di competitività è il processo con *open pond* proposto da Davis. Questo, comunque, a seguito dell'aggiornamento del modello economico, presenta una maggiorazione dei costi da sostenere, in particolare per la necessaria aggiunta di un sistema artificiale di impermeabilizzazione del fondo del reattore. Il prezzo di vendita del biodiesel ottenuto dal nostro processo si inserisce invece all'interno dell'intervallo delimitato inferiormente dal predetto assetto con *open pond* e superiormente dal sistema a PBR. La nostra proposta prevede infatti un reattore *closed pond*, che risulta una sorta di ibrido tra i due sistemi di reazione di Davis. A causa degli importanti oneri derivanti dalla copertura del reattore, dal *liner* e soprattutto dalla termostatazione necessaria (scambiatori a monte del reattore), il prezzo di vendita si colloca vicino all'estremo superiore del predetto intervallo. Se, ipoteticamente, non fosse necessario sostenere i costi d'installazione e di esercizio per la termostatazione del reattore, il prezzo unitario di vendita scenderebbe a 16,83 \$/gal di biodiesel.

È bene precisare in questa sede come i modelli proposti da Douglas per la stima del TCI e del $(TPC)_{wd}$ derivino dall'analisi di un elevato numero di impianti industriali esistenti, che non sono necessariamente equivalenti a quello oggetto di studio, nel quale sono presenti unità facenti parte di un processo di produzione di olio da microalghe, non ancora consolidato su larga scala. In ogni caso, per una stima accettabile, tale approccio è comunque sufficientemente valido a tal scopo. Si consiglia di procedere nel breve termine ad una puntuale raccolta di dati sperimentali relativi ad impianti analoghi a quelli da noi analizzati.

È altresì opportuno considerare che l'analisi economica è stata applicata su un processo progettato mediante il simulatore Aspen Plus[®]. Tale software restituisce condizioni di esercizio a stazionario, mentre il funzionamento di un impianto a microalghe è intrinsecamente dinamico. La variabilità dell'intensità luminosa e del clima con il ciclo giorno-notte e con le stagioni rende infatti variabile lungo l'anno solare la produzione netta di biomassa, che nel caso in esame è stata invece assunta costante e pari ad un valore medio annuale. Ciò contribuisce a conferire un'ulteriore approssimazione all'analisi presentata. Unica eccezione all'ipotesi di stazionario è stata effettuata nella valutazione dei costi d'esercizio e d'investimento associati alla termostatazione, in cui si è considerata la variabilità stagionale dell'intensità luminosa incidente sul reattore.

Sebbene, come affermato in precedenza, la produzione di biodiesel da microalghe manchi attualmente di competitività rispetto ai combustibili tradizionali, è utile evidenziare le

principali possibilità di miglioramento della situazione appena descritta. In particolare, l'analisi economica ha sottolineato come i parametri legati ad aspetti prettamente ingegneristici risultino, nel breve termine, difficili da migliorare. Risulta pertanto arduo pensare ad un rapido miglioramento tecnologico, sufficientemente marcato da apportare i benefici sperati.

Al contrario, la ricerca dovrebbe concentrarsi nel breve termine sul massimizzare il contenuto di lipidi nella biomassa algale, mantenendone al contempo un'elevata produttività. È infatti chiaro, a questo punto del lavoro, come tali aspetti risultino decisivi nella potenziale riduzione del prezzo di vendita del biodiesel. Ciò è confermato dallo studio di Davis (Davis *et al.*, 2011), in cui si afferma che c'è spazio per una potenziale riduzione significativa dei costi di produzione del biodiesel, soprattutto massimizzando per l'appunto il contenuto d'olio e la produttività di biomassa. Si sottolinea che questi due parametri non sono indipendenti, ma strettamente legati. Da ciò deriva la necessità di identificare, eventualmente con l'ausilio dell'ingegneria genetica, una specie algale che si dimostri ideale per la produzione industriale di olio: che sia in grado cioè di accumulare un quantitativo più elevato possibile di lipidi, senza risentirne eccessivamente in termini di produttività areale. Tale aspetto è il più importante da approfondire in tempi brevi al fine di un sostanziale decremento del prezzo di vendita del biodiesel (Davis *et al.*, 2011)²⁴.

Nel medio termine, invece, è necessario procedere con accurate campagne di ricerca e sviluppo, dalle quali sviluppare nuovi assetti produttivi ottimizzati, partendo dalla scala di laboratorio, passando per impianti pilota e giungendo infine alla scala industriale. In ogni caso, l'integrazione degli aspetti biologici-genetici con quelli prettamente ingegneristici, risulta fondamentale per lo sviluppo della tecnologia. Soltanto tale multidisciplinarietà, che finora si è dimostrata la principale causa di rallentamento dell'evoluzione dei sistemi produttivi di biodiesel da microalghe, può consentire una visione globale del problema, in modo da superare i limiti attualmente presenti in questo campo, rendendo praticabile l'industrializzazione del sistema.

Infine, in prospettiva futura, si può prevedere lo sviluppo di assetti in cui, insieme all'olio, si generino co-prodotti di un certo valore. In questo modo sarebbe più semplice raggiungere l'agognata economicità del processo produttivo.

In ogni caso stanno già emergendo i primi frutti dell'auspicato sviluppo scientifico-tecnologico. Alcuni significativi aggiornamenti, che necessitano di futuri approfondimenti, sono stati ad esempio esposti in occasione del 7th *Annual Algae Biomass Summit*, tenutosi dal 30 Settembre al 3 Ottobre ad Orlando, Florida (USA). In particolare,

²⁴ In aggiunta a tali caratteristiche, è inoltre importante che la specie algale identificata sia in grado di resistere a differenti condizioni climatiche, giustificando di conseguenza l'assegnazione di uno *stream factor* di circa 0,9 (relativamente elevato).

alcuni rappresentanti della società Sapphire Energy hanno illustrato i risultati ottenuti dopo il primo anno di esercizio dal loro impianto di produzione su grande scala di olio da microalghe (Sapphire Energy, 2013). Questo sistema, del quale non è stata indicata la capacità produttiva, si basa sull'utilizzo di un reattore *open pond*, di estensione pari a 0,5 km², dal quale si raccoglie una sospensione algale che viene sottoposta a *hydrothermal liquefaction*. Quest'ultimo trattamento, considerato in questa Tesi non conveniente dal punto di vista energetico, è invece promosso da Sapphire Energy, che lo considera una valida opzione per recuperare l'olio dalla biomassa algale. Per supportare tale scelta, l'azienda californiana ha messo a punto uno studio LCA in cui si approfondiscono i possibili futuri sviluppi dell'*hydrothermal liquefaction*, al fine di ottimizzarne la resa energetica (Liu *et al.*, 2013).

Il prodotto finale del processo in questione è un bioolio grezzo, che viene venduto alle raffinerie a circa 200 \$/barile, prezzo non ancora competitivo con quello di vendita del petrolio greggio (che è di circa 100 \$/barile²⁵). Nelle raffinerie il bioolio viene quindi aggiunto in piccola percentuale al petrolio greggio, per dare origine al combustibile finale.

In conclusione si può affermare che i dati forniti da Sapphire Energy sono parziali e non rivelano ancora un risultato soddisfacente in termini economici; tuttavia sono utili perché si riferiscono ad un impianto su scala industriale operante a pieno regime. Questo contributo, assieme alle novità che giornalmente vengono proposte sull'argomento in questione, concorrerà a indirizzare al meglio lo sviluppo di questa tecnologia.

²⁵ (U.S. Energy Information Administration, 2013).

Conclusioni

In questa Tesi di laurea si è affrontato il problema della produzione di olio a partire da microalghe, in termini di modellazione della cinetica di crescita e soprattutto della progettazione e simulazione di processo, finalizzato all'analisi economica di redditività.

Per quanto concerne il primo aspetto, sono stati confrontati due modelli cinetici di crescita microalgale in condizioni di luce limitante: il modello di Molina Grima e di Cornet-Pruvost. Questi due modelli sono stati applicati alle microalghe *Chlorella protothecoides* e *Scenedesmus obliquus*.

Si è dimostrato che il modello di Cornet-Pruvost presenta, nel caso di *C. protothecoides*, una maggior capacità predittiva rispetto al modello di Molina Grima, sebbene non garantisca un'accuratezza soddisfacente. Per quanto concerne invece *S. obliquus*, il modello di Cornet prevede in modo soddisfacente i tempi di residenza di *wash-out* e di produttività massima.

Si raccomanda in ogni caso un ulteriore *tuning* dei parametri del modello, accompagnato da validazione sperimentale.

Relativamente all'analisi tecno-economica di un impianto su scala industriale per la produzione autotrofa di olio da *S. obliquus*, è stata effettuata una progettazione concettuale del processo, avvalendosi del simulatore Aspen Plus[®]. Si è stabilita la struttura definitiva del *flowsheet*, sia per la sezione di crescita della biomassa, sia per quella di estrazione dell'olio e di recupero della biomassa esausta. Sono state valutate diverse alternative di alimentazione della CO₂ al sistema di reazione, giungendo alla conclusione che il *bubbling* diretto dei *flue gas* al fotobioreattore fornisce la soluzione economicamente più vantaggiosa. Si è visto inoltre che l'assetto più economico fra quelli in grado di soddisfare l'autosufficienza energetica prevede la combustione della biomassa residuale. In ogni caso, per chiudere il bilancio di primo principio, è necessario bruciare parte dell'olio estratto, riducendo la produzione netta dello stesso.

Per effettuare lo studio di redditività economica del processo, si è seguito il metodo di Douglas (Douglas, 1988), che comunque è riferito ad impianti tradizionali dell'industria petrolchimica. Per analisi più approfondite, si raccomanda quindi uno sviluppo di modelli ad hoc relativi alla tecnologia in esame.

Alla già citata adozione di un modello d'analisi economica soggetto a errori di stima attorno al 20%, è da aggiungere un altro aspetto importante: il processo, naturalmente transitorio (risentendo della variabilità stagionale), è simulato a stazionario, con valori mediati nell'intero anno solare. Tale condizione è comunque un buon punto di partenza per successive analisi più accurate.

Nonostante queste limitazioni, si è calcolato il prezzo minimo di vendita dell'olio per ottenere un tasso di rendimento del 10%, vale a dire 19,43 \$/gal, corrispondenti a 22,34 \$/gal di biodiesel, un valore ben superiore a quello del combustibile tradizionale (diesel).

Questo risultato è stato confrontato con uno studio analogo pubblicato da Davis (Davis *et al.*, 2011 e 2012), che ha determinato costi del medesimo ordine di grandezza. È risultato in ogni caso evidente che la produzione di biodiesel a partire da microalghe manca attualmente di competitività rispetto alla vendita del combustibile tradizionale. Le possibilità di miglioramento della presente condizione devono ricadere in particolare nelle seguenti voci: contenuto d'olio nella biomassa e in seconda battuta, produttività areale. È pertanto necessario che la ricerca si concentri nel breve termine sul massimizzare il contenuto di lipidi nella biomassa algale, mantenendo al tempo stesso un'elevata produttività.

Inoltre, nel medio termine, è necessario procedere con accurate operazioni di ricerca e sviluppo, da cui generare nuovi assetti produttivi ottimizzati (possibilmente in grado di generare co-prodotti di un certo valore). L'analisi economica ha infatti evidenziato come, nel breve termine, i parametri legati ad aspetti prettamente ingegneristici risultino complessi da migliorare al fine di una rilevante riduzione dei costi.

In sintesi si è dimostrata evidente la necessità di approfondire lo studio della presente materia, integrando gli aspetti biologici con quelli prettamente ingegneristici, al fine di un rapido sviluppo della tecnologia.

Nomenclatura

A = area [m^2]

a = area specifica [m^2/m^3]

b = frazione di *back scattering* [adim]

c_p = calore specifico a pressione costante [J/kg K]

c_s = concentrazione di substrato [g/l]

c_x = concentrazione della biomassa [g/l]

$c_{xu,m}$ = concentrazione di biomassa massima ottenibile in un reattore batch [g/l]

d = diametro [m]

d_e = diametro idraulico lato mantello [m]

D = diffusività CO_2 in acqua [m^2/s]

E_a = coefficiente d'assorbimento [m^2/kg]

\dot{E}_{in} = potenza associata alla radiazione solare incidente sul sistema [W/m]

\dot{E}_k = trasferimento di energia termica conduttivo-convettivo tra il mezzo e l'ambiente circostante [W/m]

\dot{E}_{LDPE} = potenza associata alla radiazione solare non trasmessa attraverso la copertura in LDPE (e quindi riflessa e/o assorbita) [W/m]

\dot{E}_{main} = energia richiesta per il mantenimento delle microalghe [W/m]

\dot{E}_{ref} = potenza associata alla radiazione solare visibile riflessa dal mezzo e dalle alghe sospese in esso [W/m]

\dot{E}_{stored} = energia convertita in biomassa [W/m]

E_s = coefficiente di *back scattering* [m^2/kg]

F_C = fattore correttivo delle formule di Guthrie [adim]

F_{lv} = parametro di flusso [adim]

F_{solids} = portata di solido "inerte" (biomassa residua) [kg/h]

$F_{solvent}$ = portata di liquido "inerte" (solvente) [kg/h]

g = accelerazione di gravità [m/s^2]

Gz = numero di Graetz [adim]

H_{CO_2} = costante di Henry relativa alla solubilità di CO_2 in acqua [atm·l/mol]

I = intensità luminosa [$\mu E/s \cdot m^2$]

\bar{I} = intensità della radiazione media nello spessore del PBR [$\mu E/s \cdot m^2$]

I_0^* = intensità della luce incidente sulla superficie della coltura [$\mu E/s \cdot m^2$]

I_{out}^* = intensità della radiazione al termine del cammino ottico definito dallo spessore della coltura [$\mu E/s \cdot m^2$]

k = coefficiente di scambio di materia [m/s]

- K = costante di saturazione per la fotosintesi [$\mu\text{E}/\text{m}^2 \text{ s}$]
 K_a = coefficiente di assorbimento della biomassa [m^2/g]
 K_I = costante di saturazione [$\mu\text{E}/\text{s}\cdot\text{m}^2$]
 K_M = parametro che rappresenta la concentrazione di substrato necessaria affinché la reazione abbia velocità pari a metà della velocità massima [g/l]
 H = entalpia [J]
 L = lunghezza membrana [m]
 \dot{m} = portata massiva [kg/s]
 N_f = numero di fibre nel *membrane contactor* [adim]
 p = pressione [atm]
 P = produttività volumetrica di biomassa [$\text{g}/\text{l}\cdot\text{d}$]
 Pr = numero di Prandtl [adim]
 Q = potenza termica [W]
 R = costante universale dei gas [$\text{J}/\text{mole}\cdot\text{K}$]
 Re = numero di Reynolds [adim]
 r_x = velocità di crescita della biomassa [$\text{g}/\text{l}\cdot\text{d}$]
 S = valore di recupero [$\text{\$}$]
 Sh = numero di Sherwood [adim]
 T = temperatura [K]
 U = coefficiente di scambio termico globale [$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$]
 v = velocità [m/s]
 V = volume [l]
 W = lavoro [J]
 x = frazione molare in fase liquida [adim]
 x_{alga} = peso della biomassa per mole di carbonio [g/mol_C]
 y = frazione molare in fase gas [adim]
 $Y_{X/S}$ = resa relativa al substrato [adim]
 z = dimensione caratteristica lungo la profondità del reattore [m]

Lettere greche:

- ε = *holdup* [adim]
 η = rendimento [adim]
 θ = angolo incidente della radiazione rispetto la normale alla superficie del reattore [rad]
 λ = conducibilità termica [$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$]
 μ = velocità di crescita specifica [d^{-1}]
 μ_e = costante di mantenimento (considera sia la respirazione, sia la morte) [d^{-1}]
 $\mu_{\text{eff}}(z)$ = velocità di crescita specifica effettiva alla profondità z [d^{-1}]
 μ_{max} = velocità di crescita specifica massima [d^{-1}]

ρ = resa energetica [adim]

ρ_m = massima resa energetica sulla dissipazione di fotoni nell'antenna [adim]

σ = tensione superficiale [dyne/cm]

τ = tempo di residenza [d]

φ = *packing fraction* [adim]

Φ = media spaziale della resa quantica per lo schema-Z della fotosintesi [kg/ μ E]

Apici:

* = a stato stazionario

Pedici:

air = relativo all'aria

alga = relativo all'alga

amb = relativo all'ambiente

b = relativo alle bolle di gas

CO₂ = relativo all'anidride carbonica

dir = componente diretta della radiazione

e = in ingresso

elem = relativo ai composti elementari della biomassa

f = delle fibre della membrana

G = fase gas

iso = isoentropico

L = fase liquida

h = relativo ai fori

max = massimo

med = relativo al mezzo di reazione (acquoso)

mix = della miscela

olio = relativo all'olio

opt = ottimale

R = relativo al reattore

r = relativa

shell = relativo al mantello

t = lato tubi

tot = totale

u = in uscita

w = relativo all'acqua

Acronimi

CF = *cash flow*

CFD = *cash flow diagram*

CSTR = *continuous stirred-tank reactor*

EROEI = *energy returned on energy invested*

FAME = *fatty acid methyl esters*

FCI = *fixed capital investment*

GHG = *greenhouse gas*

HTU = *height of transfer unit*

IC = *installed cost*

IRR = *internal rate of return*

ISBL = *inside battery limits*

LHV = *lower heating value*

MARR = *minimum attractive rate of return*

M&S = *indice di Marshall & Swift*

NPV = *net present value*

NTU = *number of transfer unit*

OC = *operating cost*

OSBL = *outside battery limits*

PBR = *photobioreactor*

PFR = *plug flow reactor*

PM = *peso molecolare*

StC = *start-up costs*

TCI = *total capital investment*

TPC = *total product cost*

WC = *working capital*

WR = *wetting rate*

Appendice

Nella presente Appendice sono riportate le Figure e le Tabelle a cui la Tesi fa riferimento e che non sono state incluse nel corpo della Tesi stessa.

Tabella A.1. Costi unitari delle utility disponibili nel processo in esame (Barolo, 2012).

Utility	Costo unitario
Acqua torre (35→ 45°C)	0,025 \$/m ³
Acqua pozzo (35→ 45°C)	0,050 \$/m ³
Acqua refrigerata (35→ 45°C)	0,313 \$/m ³
Energia elettrica	0,060 \$/kWh
Vapore bassa pressione (5-7 bar)	0,015 \$/kg
Vapore media e alta pressione (15 bar e 41 bar)	0,017 \$/kg

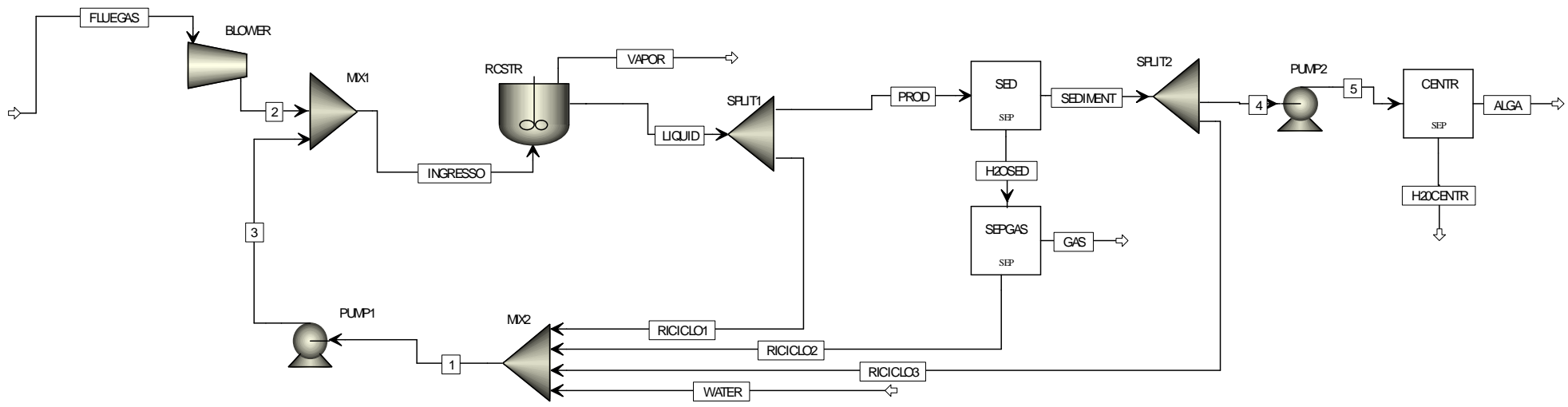


Figura A.1. Flowsheet del caso base relativo alla sezione di crescita.

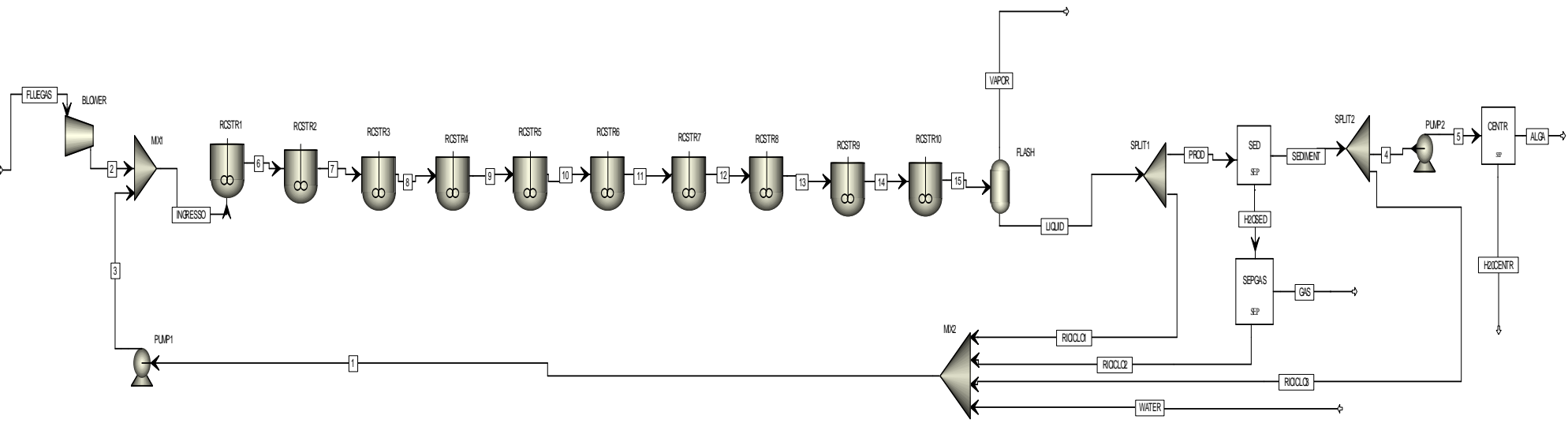


Figura A.2. Flowsheet del caso base ottimizzato relativo alla sezione di crescita.

Tabella A.2. Stream tables relative alla sezione di crescita del processo: confronto tra 1 CSTR e 10 CSTR, a volume totale del sistema di reazione costante e pari a 100000 m³. Si considerano inoltre pari condizioni in ingresso al sistema di reazione.

STREAM 1			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	13,15	7,21
N2	KG/HR	43,5	43,5
CO2	KG/HR	1,76	1,76
H2O	KG/HR	4000000	4000000
ALGA	KG/HR	1000	1000
STREAM 2			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	0	0
N2	KG/HR	27873,37	27873,37
CO2	KG/HR	4868,14	4868,14
H2O	KG/HR	0	0
ALGA	KG/HR	0	0
STREAM 3			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	13,15	7,21
N2	KG/HR	43,5	43,5
CO2	KG/HR	1,76	1,76
H2O	KG/HR	4000000	4000000
ALGA	KG/HR	1000	1000
STREAM SEDIMENT			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	0	0
N2	KG/HR	0	0
CO2	KG/HR	0	0
H2O	KG/HR	799624,6	799738,3
ALGA	KG/HR	2633,33	1885,14
STREAM GAS			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	0	0
N2	KG/HR	19,19	19,91
CO2	KG/HR	169,78	329,04
H2O	KG/HR	0	0
ALGA	KG/HR	0	0
STREAM 4			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	0	0
N2	KG/HR	0	0
CO2	KG/HR	0	0
H2O	KG/HR	495969,2	375504,1
ALGA	KG/HR	1633,33	885,13

STREAM RICICLO3			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	0	0
N2	KG/HR	0	0
CO2	KG/HR	0	0
H2O	KG/HR	303655,3	424234,1
ALGA	KG/HR	1000	1000
STREAM RICICLO2			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	13,15	7,21
N2	KG/HR	43,5	43,5
CO2	KG/HR	1,76	1,76
H2O	KG/HR	3198498	3198953
ALGA	KG/HR	0	0
STREAM ALGA			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	0	0
N2	KG/HR	0	0
CO2	KG/HR	0	0
H2O	KG/HR	6533,32	3540,54
ALGA	KG/HR	1633,33	885,13
STREAM FLUEGAS			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	0	0
N2	KG/HR	27873,37	27873,37
CO2	KG/HR	4868,14	4868,14
H2O	KG/HR	0	0
ALGA	KG/HR	0	0
STREAM H20CENTR			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	0	0
N2	KG/HR	0	0
CO2	KG/HR	0	0
H2O	KG/HR	489435,9	371963,6
ALGA	KG/HR	0	0
STREAM INGRESSO			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	7,04	7,21
N2	KG/HR	27916,87	27916,87
CO2	KG/HR	4869,9	4869,9
H2O	KG/HR	4000000	4000000
ALGA	KG/HR	1000	1000

STREAM LIQUID			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	13,15	7,21
N2	KG/HR	62,69	63,41
CO2	KG/HR	171,54	330,8
H2O	KG/HR	3998123	3998691
ALGA	KG/HR	2633,33	1885,14
STREAM PROD			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	13,15	7,21
N2	KG/HR	62,69	63,41
CO2	KG/HR	171,54	330,8
H2O	KG/HR	3998123	3998691
ALGA	KG/HR	2633,33	1885,14
STREAM RICICLO1			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	0	0
N2	KG/HR	0	0
CO2	KG/HR	0	0
H2O	KG/HR	0	0
ALGA	KG/HR	0	0
STREAM VAPOR			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	2967,12	1611,25
N2	KG/HR	27717,42	27779,35
CO2	KG/HR	1455,95	2781,97
H2O	KG/HR	648,93	643,08
ALGA	KG/HR	0	0
STREAM WATER			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	0	0
N2	KG/HR	0	0
CO2	KG/HR	0	0
H2O	KG/HR	497846,5	376812,9
ALGA	KG/HR	0	0
STREAM H2OSED			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	13,15	7,21
N2	KG/HR	62,69	63,41
CO2	KG/HR	171,54	330,8
H2O	KG/HR	3198498	3198953
ALGA	KG/HR	0	0

STREAM 5			
Component Mass Flow		1 CSTR	10 CSTR
O2	KG/HR	0	0
N2	KG/HR	0	0
CO2	KG/HR	0	0
H2O	KG/HR	495969,2	375504,1
ALGA	KG/HR	1633,33	885,13

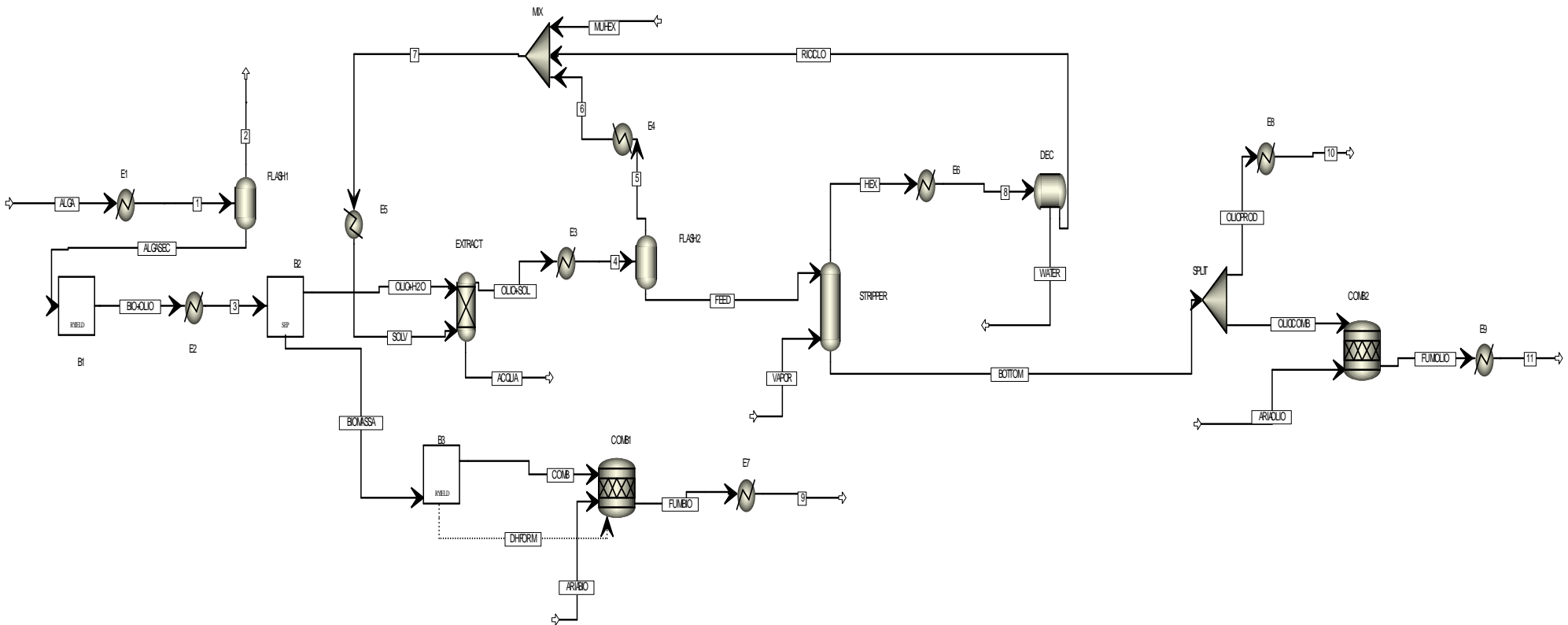


Figura A.3. Flowsheet della sezione di estrazione a secco dell'olio e combustione della biomassa residua.

Tabella A.3. Stream tables relative alla sezione di estrazione a secco dell'olio e di combustione della biomassa esausta.

STREAM		1	2	3	4	5	6	7	8
Phase:		Mixed	Vapor	Liquid	Mixed	Vapor	Liquid	Mixed	Liquid
Component Mass Flow									
O2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
N2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	KG/HR	6533,32	6369,98	163,34	2,92	2,85	2,85	2,87	49,67
CO	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
HEXANE	KG/HR	0	0	0	1633,32	1586,83	1586,83	1633,33	46,4
C16H3-01	KG/HR	0	0	330,38	330,49	0,33	0,33	0,34	0,08
C20H3-01	KG/HR	0	0	322,95	322,91	0,05	0,05	0,05	0,02
H2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
C	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
ALGA	KG/HR	1633,33	0	0	0	0	0	0	0
ALGA2	KG/HR	0	0	980	0	0	0	0	0
Temperature	K	373,17	373,17	308,15	407,25	407,25	334,59	332,07	334,59
Pressure	ATM	1	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Fraction		0,97	1	0	0,86	1	0	0,02	0
Liquid Fraction		0,03	0	1	0,14	0	1	0,98	1

STREAM		9	10	11	ACQUA	ALGA	ALGASEC	ARIABIO	ARIAOLIO
Phase:		Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid	Vapor	Vapor
Component Mass Flow									
O2	KG/HR	425,17	0	539,59	0	0	0	2110,41	950,3
N2	KG/HR	7040,93	0	3129,7	0	0	0	6950,36	3129,7
CO2	KG/HR	1879,89	0	409,25	0	0	0	0	0
H2O	KG/HR	694,77	0,31	146,31	163,29	6533,32	163,34	0	0
CO	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
HEXANE	KG/HR	0	0,07	0	0,01	0	0	0	0
C16H3-01	KG/HR	0	256,92	0	0,23	0	0	0	0
C20H3-01	KG/HR	0	251,28	0	0,09	0	0	0	0
H2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
C	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
ALGA	KG/HR	0	0	0	0	1633,33	1633,33	0	0
ALGA2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperature	K	423,15	298,15	423,15	308,13	298,15	373,17	298,15	298,15
Pressure	ATM	1	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Fraction		1	0	1	0	0	0	1	1
Liquid Fraction		0	1	0	1	1	1	0	0

STREAM		WATER
Phase:		Liquid
Component Mass Flow		
O2	KG/HR	0
N2	KG/HR	0
CO2	KG/HR	0
H2O	KG/HR	49,65
CO	KG/HR	0
CH4	KG/HR	0
HEXANE	KG/HR	0
C16H3-01	KG/HR	0,07
C20H3-01	KG/HR	0,01
H2	KG/HR	0
C	KG/HR	0
ALGA	KG/HR	0
ALGA2	KG/HR	0
Temperature	K	334,59
Pressure	ATM	1
Vapor Fraction		0
Liquid Fraction		1

Tabella A.4. Stream tables relative alla sezione di estrazione a umido dell'olio e di combustione della biomassa esausta.

STREAM		1	2	3	4	5	6	7	8
Phase:		Mixed	Vapor	Liquid	Mixed	Vapor	Liquid	Mixed	Liquid
Component Mass Flow									
O2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
N2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	KG/HR	6533,32	5445,51	1087,81	4,96	4,93	4,93	4,96	69,6
CO	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
HEXANE	KG/HR	0	0	0	8499,96	8440,71	8440,71	8500	59,16
C16H3-01	KG/HR	0	0	330,38	330,01	0,86	0,86	0,87	0,05
C20H3-01	KG/HR	0	0	322,95	322,3	0,13	0,13	0,13	0,01
H2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
C	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
ALGA	KG/HR	1633,33	0	0	0	0	0	0	0
ALGA2	KG/HR	0	0	980	0	0	0	0	0
Temperature	K	373,17	373,17	308,15	398,58	398,58	334,59	334,51	334,58
Pressure	ATM	1	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Fraction		0,83	1	0	0,97	1	0	0	0
Liquid Fraction		0,17	0	1	0,03	0	1	1	1

STREAM		9	10	11	12	13	14	15	16
Phase:		Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Mixed	Vapor	Liquid	Missing
Component Mass Flow									
O2	KG/HR	425,19	0	539,96	0	0	0	0	0
N2	KG/HR	7041,01	0	3129,7	0	0	0	0	0
CO2	KG/HR	1879,89	0	408,89	0	0	0	0	0
H2O	KG/HR	694,77	0,34	146,17	1087,82	1087,82	924,75	163,06	0
CO	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
HEXANE	KG/HR	0	0,07	0	0,04	0,04	0,04	0	0
C16H3-01	KG/HR	0	256,03	0	1,24	1,24	0	1,24	0
C20H3-01	KG/HR	0	250,63	0	0,78	0,78	0	0,78	0
H2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
C	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
ALGA	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
ALGA2	KG/HR	0	0	0	980	980	0	980	980
Temperature	K	423,15	298,15	423,15	308,15	373,19	373,19	373,19	
Pressure	ATM	1	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Fraction		1	0	1	0	0,85	1	0	
Liquid Fraction		0	1	0	1	0,15	0	1	

STREAM		17	ACQUA	ALGA	ALGASEC	ARIABIO	ARIAOLIO	BIO+OLIO	BIOMASSA
Phase:		Mixed	Liquid	Liquid	Liquid	Vapor	Vapor	Liquid	Missing
Component Mass Flow									
O2	KG/HR	0	0	0	0	2110,43	950,3	0	0
N2	KG/HR	0	0	0	0	6950,44	3129,7	0	0
CO2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	KG/HR	163,06	1087,82	6533,32	1087,81	0	0	1087,81	0
CO	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
HEXANE	KG/HR	0	0,04	0	0	0	0	0	0
C16H3-01	KG/HR	1,24	1,24	0	0	0	0	330,38	0
C20H3-01	KG/HR	0,78	0,78	0	0	0	0	322,95	0
H2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
C	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
ALGA	KG/HR	0	0	1633,33	1633,33	0	0	0	0
ALGA2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	980	980
Temperature	K	373,19	308,15	298,15	373,17	298,15	298,15	373,17	
Pressure	ATM	1	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Fraction		0	0	0	0	1	1	0	
Liquid Fraction		1	1	1	1	0	0	1	

STREAM		BOTTOM	COMB	FEED	FUMIBIO	FUMIOLIO	HEX	MUHEX	OLIO+H2O
Phase:		Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid
Component Mass Flow									
O2	KG/HR	0	298,63	0	425,19	539,96	0	0	0
N2	KG/HR	0	90,57	0	7041,01	3129,7	0	0	0
CO2	KG/HR	0	0	0	1879,89	408,89	0	0	0
H2O	KG/HR	0,43	0	0,03	694,77	146,17	69,6	0	1087,81
CO	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
HEXANE	KG/HR	0,08	0	59,24	0	0	59,16	0,13	0
C16H3-01	KG/HR	329,1	0	329,15	0	0	0,05	0	330,38
C20H3-01	KG/HR	322,16	0	322,17	0	0	0,01	0	322,95
H2	KG/HR	0	77,74	0	0	0	0	0	0
C	KG/HR	0	513,05	0	0	0	0	0	0
ALGA	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
ALGA2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperature	K	384,3	308,15	398,58	1373,15	1372,27	382,42	298,15	308,15
Pressure	ATM	1	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Fraction		0	1	0	1	1	1	0	0
Liquid Fraction		1	0	1	0	0	0	1	1

STREAM		OLIO+SOL	OLIOCOMB	OLIOPROD	RICICLO	SOLV	VAPOR	WATER
Phase:		Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Vapor	Liquid
Component Mass Flow								
O2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0
N2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0
CO2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0
H2O	KG/HR	4,96	0,1	0,34	0,03	4,96	70	69,56
CO	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0
CH4	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0
HEXANE	KG/HR	8499,96	0,02	0,07	59,15	8500	0	0,01
C16H3-01	KG/HR	330,01	73,07	256,03	0,01	0,87	0	0,04
C20H3-01	KG/HR	322,3	71,53	250,63	0	0,13	0	0,01
H2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0
C	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0
ALGA	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0
ALGA2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0
Temperature	K	308,15	392,28	392,28	334,59	308,15	413,15	334,59
Pressure	ATM	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Fraction		0	0	0	0	0	1	0
Liquid Fraction		1	1	1	1	1	0	1

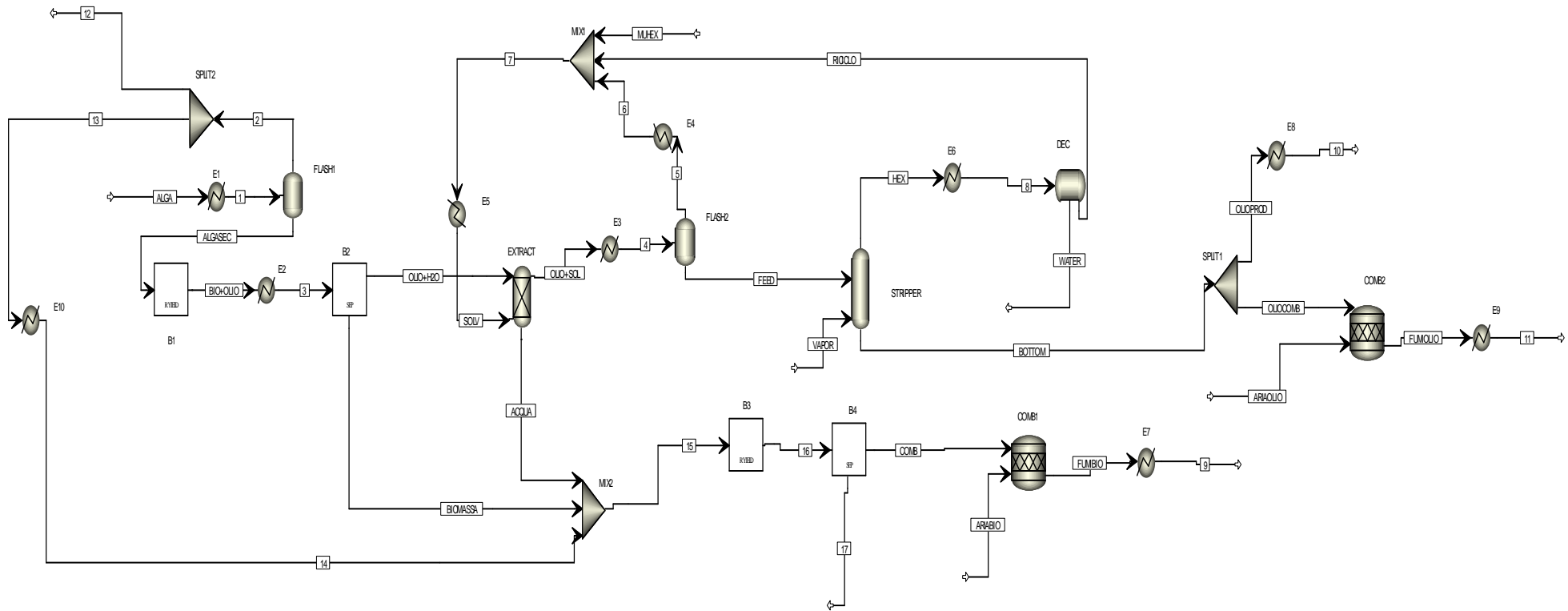


Figura A.5. Flowsheet della sezione di estrazione a umido dell'olio e digestione anaerobica della biomassa residua.

Tabella A.5. Stream tables relative alla sezione di estrazione a umido dell'olio e di digestione anaerobica della biomassa esausta.

STREAM		1	2	3	4	5	6	7	8
Phase:		Mixed	Vapor	Liquid	Mixed	Vapor	Liquid	Mixed	Liquid
Component Mass Flow									
O2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
N2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	KG/HR	6533,32	5445,51	1087,81	4,96	4,93	4,93	4,96	69,6
CO	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
HEXANE	KG/HR	0	0	0	8499,96	8440,71	8440,71	8500	59,16
C16H3-01	KG/HR	0	0	330,38	330,01	0,86	0,86	0,87	0,05
C20H3-01	KG/HR	0	0	322,95	322,3	0,13	0,13	0,13	0,01
ALGA	KG/HR	1633,33	0	0	0	0	0	0	0
ALGA2	KG/HR	0	0	980	0	0	0	0	0
Temperature	K	373,17	373,17	308,15	398,58	398,58	334,59	334,51	334,59
Pressure	ATM	1	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Fraction		0,83	1	0	0,97	1	0	0	0
Liquid Fraction		0,17	0	1	0,03	0	1	1	1

STREAM		9	10	11	12	13	14	15	16
Phase:		Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid	Mixed
Component Mass Flow									
O2	KG/HR	443	0	1070,06	0	0	0	0	0
N2	KG/HR	2730,82	0	6213,37	0	0	0	0	0
CO2	KG/HR	428,34	0	813,67	0	0	0	0	162,77
H2O	KG/HR	217,42	0,24	290,88	5335,51	110	110	1197,82	1197,88
CO	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	96,81
HEXANE	KG/HR	0	0,05	0	0	0	0	0,04	0,04
C16H3-01	KG/HR	0	183,69	0	0	0	0	1,23	1,23
C20H3-01	KG/HR	0	179,82	0	0	0	0	0,78	0,78
ALGA	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
ALGA2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	980	720,42
Temperature	K	423,15	298,15	423,15	373,17	373,17	308,15	308,14	308,15
Pressure	ATM	1	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Fraction		1	0	1	1	1	0	0	0,13
Liquid Fraction		0	1	0	0	0	1	1	0,87

STREAM		17	ACQUA	ALGA	ALGASEC	ARIABIO	ARIAOLIO	BIO+OLIO	BIOMASSA
Phase:		Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Vapor	Vapor	Liquid	Missing
Component Mass Flow									
O2	KG/HR	0	0	0	0	829,18	1886,63	0	0
N2	KG/HR	0	0	0	0	2730,82	6213,37	0	0
CO2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	KG/HR	1197,88	1087,82	6533,32	1087,81	0	0	1087,81	0
CO	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
HEXANE	KG/HR	0,04	0,04	0	0	0	0	0	0
C16H3-01	KG/HR	1,23	1,23	0	0	0	0	330,38	0
C20H3-01	KG/HR	0,78	0,78	0	0	0	0	322,95	0
ALGA	KG/HR	0	0	1633,33	1633,33	0	0	0	0
ALGA2	KG/HR	720,42	0	0	0	0	0	980	980
Temperature	K	308,15	308,14	298,15	373,17	298,15	298,15	373,17	
Pressure	ATM	1	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Fraction		0	0	0	0	1	1	0	
Liquid Fraction		1	1	1	1	0	0	1	

STREAM		BOTTOM	COMB	FEED	FUMIBIO	FUMIOLIO	HEX	MUHEX	OLIO+H2O
Phase:		Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid
Component Mass Flow									
O2	KG/HR	0	0	0	443	1070,06	0	0	0
N2	KG/HR	0	0	0	2730,82	6213,37	0	0	0
CO2	KG/HR	0	162,77	0	428,34	813,67	0	0	0
H2O	KG/HR	0,43	0	0,03	217,42	290,88	69,6	0	1087,81
CO	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4	KG/HR	0	96,81	0	0	0	0	0	0
HEXANE	KG/HR	0,08	0	59,24	0	0	59,16	0,13	0
C16H3-01	KG/HR	329,1	0	329,15	0	0	0,05	0	330,38
C20H3-01	KG/HR	322,17	0	322,18	0	0	0,01	0	322,95
ALGA	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
ALGA2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperature	K	384,3	308,15	398,58	1371,82	1374,41	382,42	298,15	308,15
Pressure	ATM	1	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Fraction		0	1	0	1	1	1	0	0
Liquid Fraction		1	0	1	0	0	0	1	1

STREAM		OLIO+SOL	OLIOCOMB	OLIOPROD	RICICLO	SOLV	VAPOR	WATER
Phase:		Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Vapor	Liquid
Component Mass Flow								
O2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0
N2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0
CO2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0
H2O	KG/HR	4,96	0,19	0,24	0,03	4,96	70	69,56
CO	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0
CH4	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0
HEXANE	KG/HR	8499,96	0,04	0,05	59,15	8500	0	0,01
C16H3-01	KG/HR	330,01	145,41	183,69	0,01	0,87	0	0,04
C20H3-01	KG/HR	322,3	142,35	179,82	0	0,13	0	0,01
ALGA	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0
ALGA2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0
Temperature	K	308,15	392,28	392,28	334,59	308,15	413,15	334,59
Pressure	ATM	1	1	1	1	1	1	1
Vapor Fraction		0	0	0	0	0	1	0
Liquid Fraction		1	1	1	1	1	0	1

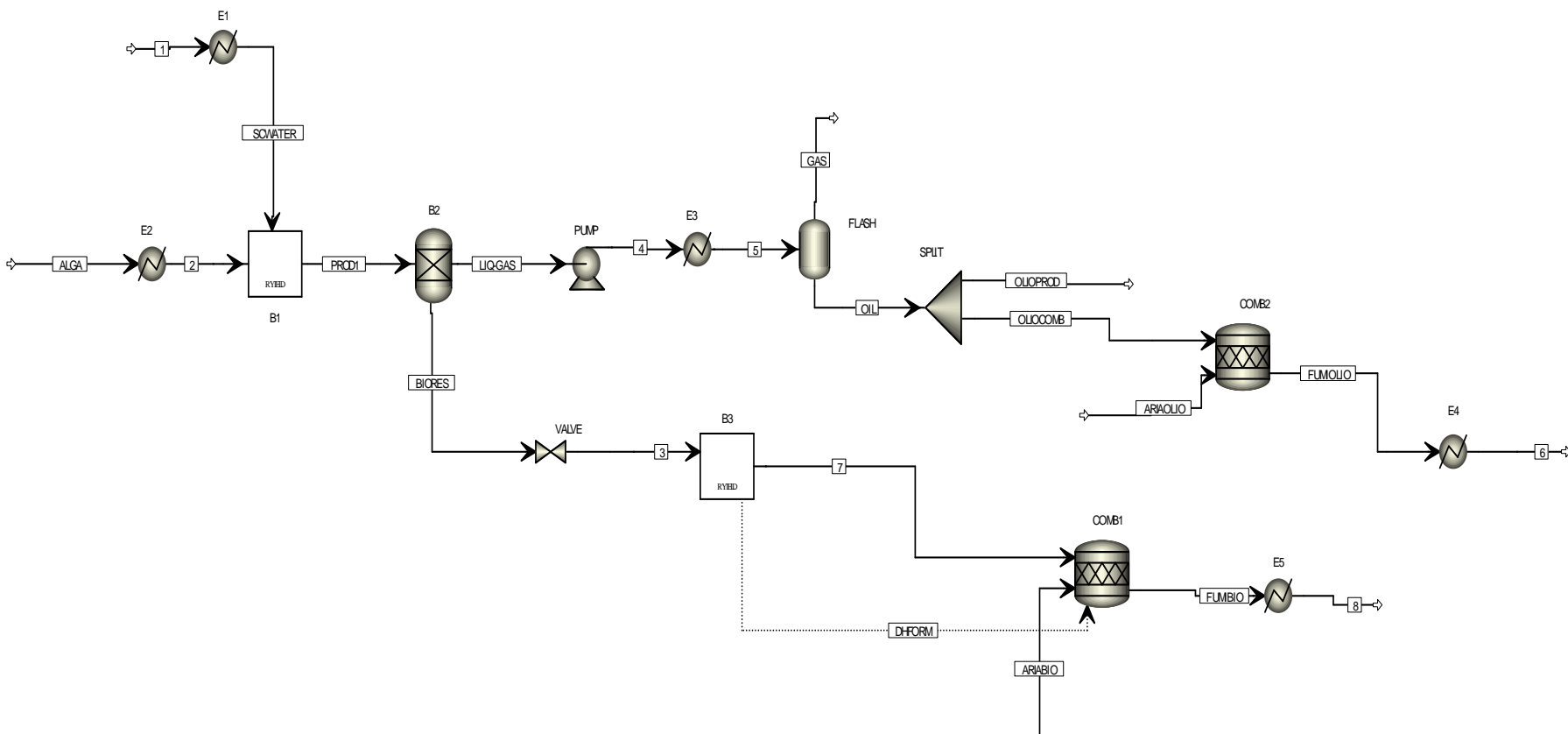


Figura A.6. Flowsheet della sezione di hydrothermal liquefaction della biomassa e combustione del bioresiduo solido.

Tabella A.6. Stream tables relative alla sezione di hydrothermal liquefaction della biomassa e combustione del bioresiduo solido.

STREAM		1	2	3	4	5	6	7	8
Phase:		Liquid	Vapor	Missing	Mixed	Vapor	Vapor	Vapor	Mixed
Component Mass Flow									
O2	KG/HR	0	0	0	0	0	2559,16	306,73	740,17
N2	KG/HR	0	0	0	0,27	0,27	18565	111,79	4851,79
CO2	KG/HR	0	0	0	70,98	70,98	2369,76	0	925,98
H2O	KG/HR	12250	6533,32	0	18783,32	18783,32	864,84	0	172,6
CO	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4	KG/HR	0	0	0	0,67	0,67	0	0	0
HEXANE	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
C16H3-01	KG/HR	0	0	0	437,75	437,75	0	0	0
C20H3-01	KG/HR	0	0	0	427,91	427,91	0	0	0
H2	KG/HR	0	0	0	1,48	1,48	0	19,31	0
S	KG/HR	0	0	0	0	0	0	2,5	2,5
C2H4	KG/HR	0	0	0	0,81	0,81	0	0	0
C2H6	KG/HR	0	0	0	0,4	0,4	0	0	0
C	KG/HR	0	0	0	0	0	0	252,72	0
ALGA	KG/HR	0	1633,33	0	0	0	0	0	0
BIORES	KG/HR	0	0	693,05	0	0	0	0	0
Temperature	K	298,15	623,15		373,25	688,15	393,15	623,15	393,15
Pressure	ATM	1	1	10	1	4	10	10	10
Vapor Fraction		0	1		0,58	1	1	1	1
Liquid Fraction		1	0		0,42	0	0	0	0

STREAM		ALGA	ARIABIO	ARIAOLIO	BIORES	FUMIBIO	FUMIOLIO	GAS	LIQ-GAS
Phase:		Liquid	Vapor	Vapor	Missing	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid
Component Mass Flow									
O2	KG/HR	0	1260	4935	0	740,17	2559,16	0	0
N2	KG/HR	0	4740	18565	0	4851,79	18565	0,27	0,27
CO2	KG/HR	0	0	0	0	925,98	2369,76	70,98	70,98
H2O	KG/HR	6533,32	0	0	0	172,6	864,84	18762,18	18783,32
CO	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0,67	0,67
HEXANE	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
C16H3-01	KG/HR	0	0	0	0	0	0	24,4	437,75
C20H3-01	KG/HR	0	0	0	0	0	0	3,64	427,91
H2	KG/HR	0	0	0	0	0	0	1,48	1,48
S	KG/HR	0	0	0	0	2,5	0	0	0
C2H4	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0,81	0,81
C2H6	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0,4	0,4
C	KG/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
ALGA	KG/HR	1633,33	0	0	0	0	0	0	0
BIORES	KG/HR	0	0	0	693,05	0	0	0	0
Temperature	K	298,15	298,15	298,15		1326,44	1373,81	413,15	623,15
Pressure	ATM	1	1	1	345,42	10	1	1	345,42
Vapor Fraction		0	1	1		1	1	1	0
Liquid Fraction		1	0	0		0	0	0	1

STREAM		OIL	OLIOCOMB	OLIOPROD	PRODI	SCWATER
Phase:		Liquid	Mixed	Missing	Liquid	Vapor
Component Mass Flow						
O2	KG/HR	0	0	0	0	0
N2	KG/HR	0	0	0	0,27	0
CO2	KG/HR	0	0	0	70,98	0
H2O	KG/HR	21,14	21,14	0	18783,32	12250
CO	KG/HR	0	0	0	0	0
CH4	KG/HR	0	0	0	0,67	0
HEXANE	KG/HR	0	0	0	0	0
C16H3-01	KG/HR	413,35	413,35	0	437,75	0
C20H3-01	KG/HR	424,27	424,27	0	427,91	0
H2	KG/HR	0	0	0	1,48	0
C	KG/HR	0	0	0	0	0
S	KG/HR	0	0	0	0	0
C2H4	KG/HR	0	0	0	0,81	0
C2H6	KG/HR	0	0	0	0,4	0
C	KG/HR	0	0	0	0	0
ALGA	KG/HR	0	0	0	0	0
BIORES	KG/HR	0	0	0	693,05	0
Temperature	K	413,15	413,15		623,15	647,15
Pressure	ATM	1	1		345,42	345
Vapor Fraction		0	0		0	1
Liquid Fraction		1	1		1	0

Tabella A.7. Risultato numerico della ricostruzione dei flussi di cassa (espressi in M\$), da cui è stato possibile realizzare il grafico di Figura 5.8. Caso in cui $R = 24 \text{ M\$/anno}$ e $(TPC)_{wd} = 12,76 \text{ M\$/anno}$.

Fine dell'anno (k)	Capitale soggetto ad ammortam.	Capitale non soggetto ad ammortam.	quota ammortam. d_k	Valore contabile $FCI_L - \Sigma d_k$	ricavi dalle vendite R	costo totale prodotto escluso ammortam. C'	utile netto + ammortamento $(R - C' - d_k) \cdot (1 - t) + d_k$	Flusso di cassa	Flusso di cassa attualizzato	Flusso di cassa actual. cumulato
0	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00
0	\$0,00	-\$0,74	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	-\$0,74	-\$0,74	-\$0,74
1	-\$20,54	\$0,00	\$0,00	\$20,54	\$0,00	\$0,00	\$0,00	-\$20,54	-\$18,67	-\$19,41
2	-\$13,70	\$0,00	\$0,00	\$34,24	\$0,00	\$0,00	\$0,00	-\$13,70	-\$11,32	-\$30,74
2	\$0,00	-\$10,32	\$0,00	\$34,24	\$0,00	\$0,00	\$0,00	-\$10,32	-\$8,53	-\$39,26
3	\$0,00	\$0,00	\$9,78	\$24,46	\$24,00	\$12,76	\$10,58	\$10,58	\$7,95	-\$31,31
4	\$0,00	\$0,00	\$6,99	\$17,47	\$24,00	\$12,76	\$9,33	\$9,33	\$6,37	-\$24,94
5	\$0,00	\$0,00	\$4,99	\$12,48	\$24,00	\$12,76	\$8,43	\$8,43	\$5,23	-\$19,71
6	\$0,00	\$0,00	\$3,57	\$8,91	\$24,00	\$12,76	\$7,79	\$7,79	\$4,40	-\$15,31
7	\$0,00	\$0,00	\$2,55	\$6,37	\$24,00	\$12,76	\$7,33	\$7,33	\$3,76	-\$11,55
8	\$0,00	\$0,00	\$1,82	\$4,55	\$24,00	\$12,76	\$7,00	\$7,00	\$3,27	-\$8,29
9	\$0,00	\$0,00	\$1,13	\$3,42	\$24,00	\$12,76	\$6,69	\$6,69	\$2,84	-\$5,45
10	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$3,42	\$24,00	\$12,76	\$6,18	\$6,18	\$2,38	-\$3,07
11	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$3,42	\$24,00	\$12,76	\$6,18	\$6,18	\$2,17	-\$0,90
12	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$3,42	\$24,00	\$12,76	\$6,18	\$6,18	\$1,97	\$1,07
12	\$0,00	\$7,56	\$0,00	\$3,42	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$10,98	\$3,50	\$4,57

Tabella A.8. Risultato numerico della ricostruzione dei flussi di cassa (espressi in M\$), da cui è stato possibile realizzare il grafico di Figura 5.9. Caso in cui $R = 22,32 \text{ M\$/anno}$ e $(TPC)_{wd} = 12,72 \text{ M\$/anno}$.

Fine dell'anno (k)	Capitale soggetto ad ammortam.	Capitale non soggetto ad ammortam.	quota ammortam. d_k	Valore contabile $FCI_L - \Sigma d_k$	ricavi dalle vendite R	costo totale prodotto escluso ammortam. C'	utile netto + ammortamento $(R - C' - d_k) \cdot (1 - t) + d_k$	Flusso di cassa	Flusso di cassa attualizzato	Flusso di cassa actual. cumulato
0	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00
0	\$0,00	-\$0,74	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$0,00	-\$0,74	-\$0,74	-\$0,74
1	-\$20,54	\$0,00	\$0,00	\$20,54	\$0,00	\$0,00	\$0,00	-\$20,54	-\$18,67	-\$19,41
2	-\$13,70	\$0,00	\$0,00	\$34,24	\$0,00	\$0,00	\$0,00	-\$13,70	-\$11,32	-\$30,74
2	\$0,00	-\$10,32	\$0,00	\$34,24	\$0,00	\$0,00	\$0,00	-\$10,32	-\$8,53	-\$39,26
3	\$0,00	\$0,00	\$9,78	\$24,46	\$22,32	\$12,72	\$9,68	\$9,68	\$7,28	-\$31,99
4	\$0,00	\$0,00	\$6,99	\$17,47	\$22,32	\$12,72	\$8,43	\$8,43	\$5,76	-\$26,23
5	\$0,00	\$0,00	\$4,99	\$12,48	\$22,32	\$12,72	\$7,53	\$7,53	\$4,67	-\$21,56
6	\$0,00	\$0,00	\$3,57	\$8,91	\$22,32	\$12,72	\$6,89	\$6,89	\$3,89	-\$17,67
7	\$0,00	\$0,00	\$2,55	\$6,37	\$22,32	\$12,72	\$6,43	\$6,43	\$3,30	-\$14,37
8	\$0,00	\$0,00	\$1,82	\$4,55	\$22,32	\$12,72	\$6,10	\$6,10	\$2,85	-\$11,53
9	\$0,00	\$0,00	\$1,13	\$3,42	\$22,32	\$12,72	\$5,79	\$5,79	\$2,46	-\$9,07
10	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$3,42	\$22,32	\$12,72	\$5,28	\$5,28	\$2,04	-\$7,03
11	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$3,42	\$22,32	\$12,72	\$5,28	\$5,28	\$1,85	-\$5,18
12	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$3,42	\$22,32	\$12,72	\$5,28	\$5,28	\$1,68	-\$3,50
12	\$0,00	\$7,56	\$0,00	\$3,42	\$0,00	\$0,00	\$0,00	\$10,98	\$3,50	\$0,00

Riferimenti bibliografici

- Adami, K. (2011). Effetto dell'intensità di luce sulla crescita di microalghe: analisi sperimentale e identificazione di modelli predittivi. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, DII, Università di Padova.
- Akida, K. e F. Yoshida (1974), *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **13**, 84-91.
- Barolo, M. (2012). Dispensa delle Lezioni di Progettazione di Processo. *Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII), Università degli Studi di Padova.
- Benemann, J. e Oswald, W.J (1996). Systems and Economic Analysis of Microalgae Ponds for Conversion of CO₂ to Biomass. Final Report. Pittsburgh Energy Technology Center.
- Beraldi, M. (2012). Effetto dei cicli giorno-notte sul funzionamento di fotobioreattori per la produzione industriale di microalghe: sperimentazione e simulazione. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, DII, Università di Padova.
- Bezzo, F. (2013). Dispensa delle Lezioni di Biofuels and Alternative Fuels. *Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII), Università degli Studi di Padova.
- Bieber, D., S. Houle e K. Jacobson (2008). Continuous Production of Biodiesel, Design Report. Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan.
- Bressan, R. (2011), Proprietà della CO₂. *Appunti delle lezioni*, DII, Università degli Studi di Padova.
- Caldana, F. (2012). Produzione di olio combustibile da microalghe: analisi delle tecnologie di processo e dell'impatto sulle risorse idriche. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, DII, Università di Padova.
- Chi, Z. J.V. O'Fallon e S. Chen (2011). Bicarbonate produced from carbon capture for algae culture. *Trends in Biotechnology*, **29**, 537-541.

- Cornet, J.F., C.G. Dussap e J.-B. Gros (1995). A simplified Monodimensional approach for modeling coupling between radiant light transfer and growth kinetics in photobioreactors. *Chemical Engineering Science*, **50**, 1489-1500.
- Cornet, J.F. e C.G. Dussap (2009). A Simple and Reliable Formula for Assessment of Maximum Volumetric Productivities in Photobioreactors. *Biotechnol. Prog.*, **25**, 424-435.
- Coulson, J.M., J.F. Richardson, J.R. Backhurst e J.H. Harker (1999). *Coulson and Richardson's Chemical Engineering Volume 1 - Fluid Flow, Heat Transfer and Mass Transfer* (6th Edition). Elsevier.
- Davis, R., A. Aden e P.T. Pienkos (2011). Techno-economic analysis of autotrophic microalgae for fuel production. *Applied Energy*, **88**, 3524-3531.
- Davis, R., D. Fishman, E.D. Frank e M.S. Wigmosta (2012). Renewable Diesel from Algal Lipids: An Integrated Baseline for Cost, Emissions and Resource Potential form an Harmonized Model. Technical Report. NREL/TP-5100-55431.
- Del Tedesco, S. (2008). Incenerimento dei rifiuti solidi urbani con recupero energetico. *Tesi di Laurea in Ingegneria Meccanica*, DII, Università di Padova.
- Direzione Generale Energia e Risorse Minerarie, Ministero dello Sviluppo Economico, <http://dgerm.sviluppoeconomico.gov.it/dgerm/> (ultimo accesso: Agosto 2013).
- Douglas, J.M. (1988). *Conceptual Design of Chemical Processes*. McGraw-Hill.
- Enzo, M. (2012). Sviluppo di un impianto pilota per la produzione di microalghe: misure di laboratorio e progetto di impianto. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, DII, Università di Padova.
- Eoff, D. (2008). Understanding fuel savings in the boiler room. *ASHRAE Journal*.
- Facca, M. (2013). Coltivazione e caratterizzazione di una microalga per la produzione di biomassa su scala industriale. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, DII, Università di Padova.
- Frank, E.D., J. Han, I. Palou-Rivera, A. Elgowainy e M.Q. Wang (2011). Life-Cycle Analysis of Algal Lipid Fuels with the GREET Model. ANL/ESD/11-5, Argonne National Laboratory.

- Gabelman, A. e S.T. Hwang (1999). Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, **159**, 61-106.
- Grossmann, I.E. e M. Martín (2011). Optimization and heat and water integration for biodiesel production from cooking oil and algae. *Ind. Eng. Chem Res.*, **51**, 7998-8014.
- Guarise, G. (2000). *Lezioni di Impianti Chimici. Distillazione, Assorbimento, Estrazione liquido-liquido*. CLEUP.
- Herman, J.G. e R.M. Luuc (1980). Energy Requirements for Growth and Maintenance of *Scenedesmus protuberans* Fritsch in Light-Limited Continuous Cultures. *Archives of Microbiology*, **125**, 9–17.
- Hulatt C.J. e Thomas D.N. (2011). Energy efficiency of an outdoor microalgal photobioreactor sited at mid-temperate latitude. *Bioresource Technology*, **102**, 6687-6695.
- icispricing.com (ultimo accesso: Settembre 2013).
- Jana, A.K. (2009). *Process simulation and control using Aspen™*. PHI Learning Pvt. Ltd.
- Kern, D.Q. (1950). *Process Heat Transfer*. McGraw Hill.
- Kumar, A., S.L. Kiambi e H.K. Kiriamiti (2011). Characterization of two phase flows in chemical engineering reactors. *Flow Measurement and Instrumentation*, **22**, 265-271.
- Li, H. e K. Finney (2010). A Review of Drying Technologies, Final Report. Prepared by: SUWIC, Sheffield University, EPSRC Thermal Management of Industrial Processes.
- Liqui-Cel® Membrane Contactors, <http://www.liqui-cel.com/> (ultimo accesso: Settembre 2013).
- Liu, X., B. Saydah, P. Eranki, L.M. Colosi, B.G. Mitchell, J. Rhodes e A.F. Clarens (2013). Pilot-scale data provide enhanced estimates of the life cycle energy and emissions profile of algae biofuels produced via hydrothermal liquefaction. *Bioresource Technology*, **148**, 163-171.
- Lundquist, T.J., I.C. Woertz, N.W.T. Quinn e J.R. Benemann (2010). A Realistic Technology and Engineering Assessment of Algae Biofuels Production, Final Report. Energy Biosciences Institute, University of California, Berkeley.

- Mazzitelli, A. (2010). Produzione di energia ed elettricità da alghe. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali, Politecnico di Milano.
- Molina Grima, E., F.G. Ación Fernández, F. García Camacho e Y. Chisti (1999). Photobioreactors: light regime, mass transfer, and scaleup. *Journal of Biotechnology*, **70**, 231-247.
- Morandini, M. (2012). Investigation on microalgae culture in urban wastewater: a way to improve existing process. *Tesi di Laurea in Environmental Engineering*, DII, Università di Padova.
- Mussnug, J.H., V. Klassen, A. Schlüter e O. Kruse (2010). Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept. *Journal of Biotechnology*, **150**, 51-56.
- Nguyen, P.T., E. Lasseguette, Y. Medina-Gonzalez, J.C. Remigy, D. Roizard e E. Favre (2011). A dense membrane contactor for intensified CO₂ gas/liquid absorption in post-combustion capture. *Journal of Membrane Science*, **377**, 261-272.
- Palma, G. (2011). Produzione di microalghe in fotobioreattori: influenza della luce e sfruttamento della biomassa esausta. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, DII, Università di Padova.
- Perry, R.H e D.W. Green (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th edition. McGraw-Hill.
- Peters, M.S. e K.D. Timmerhaus (1980). *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 3d ed.. McGraw-Hill.
- Pirozzi, D. (2009). Slides delle lezioni del corso di ingegneria delle Bioconversioni, Università degli studi di Napoli Federico II.
- Pruvost, J., G. Van Vooren, B. Le Gouic, A. Couzinet-Mossion e J. Legrand (2011). Systematic investigation of biomass and lipid productivity by microalgae in photobioreactors for biodiesel application. *Bioresour. Technology*, **102**, 150-158.
- Sapphire Energy (2013). *Personal communication at the 7th Annual Algae Biomass Summit* (Orlando, Florida). Sito internet società: www.sapphireenergy.com (ultimo accesso: Settembre 2013).

- Shao, H., D. Zhang, Z. Zhang e D. Wang (2013). Treatment of Livestock Wastewater by Bentonite Coated Chitosam. *Advance Journal of Food Science and Technology*, **5**, 721-725.
- Sharma, J.R. (2010). Development of a preliminary cost estimation method for water treatment plants. Presented to the Faculty of the Graduate School of The University of Texas at Arlington in Partial Fulfillment of Requirements for the Degree of master of science in civil engineering, the University of Texas at Arlington.
- Shen, Y. e W. Yuan (2011). Comparison of Biomass and Oil productivity of Selected Microalgae in Livestock Wastewater. *Advanced Materials Research*, **393**, 655-658.
- Sundstrom, D.W. e H.E. Klei (1979). *Wastewater treatment*. Prentice-Hall.
- TNAU Agritech Portal, www.agritech.tnau.ac.in/ (ultimo accesso: Settembre 2013).
- Ulrich, G. e P. Vasudevan (2004). *Chemical Engineering Process and Economic-A Practical Guide*, 2nd edition. Process Publishing, Durham.
- U.S. Energy Information Administration, <http://www.eia.gov/> (ultimo accesso: Agosto 2013).
- Valdez, P.J., M. C. Nelson, H. Y.. Wang, X. N. Lin e P. E. Savage (2012). Hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis sp.*: Systematic study of process variables and analysis of the product fractions. *Biomass and Bioenergy*, **46**, 317-331.
- Welty, J:R., C.W. Wicks, R.E. Wilson e G.L. Rorrer (2008). *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 5th edition. John Wiley & Sons.
- Wu, H., R. Tang, Z. Li e H. Zhong (2009). A mathematical procedure to estimate solar absorptance of shallow water ponds. *Energy Conversion and Management*, **50**, 1828-1833.
- Yang, M. e E.L. Cussler (1986). Designing hollow-fiber contactors. *AIChE Journal*, **32**, 1-5.
- Zaher, F.A., O.S. El Kinawy e D.E., El Haron (2004). Solvent extraction of jojoba oil from prepressed jojoba meal. *Grasas y Aceites.*, **55**, 129-134.